

T H E S E

présentée

A L'U.E.R. DE PHYSIQUE DE L'UNIVERSITE DE NANTES

par

Jean PINGUET

Ingénieur E.N.S.A.M.

Agrégé de Physique

Docteur 3ème Cycle

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES
PHYSIQUE

ETUDE DES PROPRIETES ELECTRIQUES DU MONOXYDE DE SILICIUM
PAR ADDITION D'IMPURETES METALLIQUES

soutenue le 23 Janvier 1975, devant la Commission d'Examen

M. S. MINN

Président

M. R. UZAN

M. L. GODEFROY

M. G. GOUREAUX

Melle S. OFFRET

Examineurs



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555012_0003

T H E S E

présentée

A L'U.E.R. DE PHYSIQUE DE L'UNIVERSITE DE NANTES

par

Jean PINGUET

Ingénieur E.N.S.A.M.

Agrégé de Physique

Docteur 3ème Cycle

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES
PHYSIQUE

ETUDE DES PROPRIETES ELECTRIQUES DU MONOXYDE DE SILICIUM

PAR ADDITION D'IMPURETES METALLIQUES

soutenue le 23 Janvier 1975, devant la Commission d'Examen

M. S. MINN

Président

M. R. UZAN

M. L. GODEFROY

M. G. GOUREAUX

Melle S. OFFRET

Examineurs

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Physique du Solide de l'U.E.R. de Physique de Nantes.

Monsieur MINN, Professeur à la Faculté des Sciences de Nantes, a personnellement dirigé ce travail. Je lui suis reconnaissant pour les encouragements et les précieux conseils qu'il a su me prodiguer à chaque instant.

Je remercie vivement Monsieur UZAN, Professeur à la Faculté des Sciences de Lyon, pour les remarques qu'il m'a adressées et pour les fructueux entretiens que j'ai eu avec son équipe qui possède une grande expérience dans la caractérisation du monoxyde de silicium.

Monsieur GODEFROY, Professeur à la Faculté des Sciences de Dijon, Monsieur GOUREAUX, Professeur à la Faculté des Sciences de Nantes, Mademoiselle OFFRET, Professeur à l'E.N.S.M. de Nantes ont bien voulu s'intéresser à mon travail malgré leur lourdes responsabilités. Je les prie de trouver ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je remercie Monsieur MAN HOAT, du laboratoire du Physique du Métal de l'E.N.S.M. de m'avoir fait bénéficier de son expérience à la microsonde de Castaing. Je remercie également Monsieur GUILLEME, du laboratoire de Spectrochimie Moléculaire de la Faculté des Sciences de Nantes pour ses analyses en spectroscopie infrarouge. Que Monsieur le Professeur RENOUPEZ, de l'Institut de Recherches sur la Catalyse trouve ici toute ma reconnaissance pour les analyses de diffusion X aux faibles angles qu'il a pratiquées sur mes échantillons.

Il m'est agréable de remercier tous mes camarades du Laboratoire de Physique du Solide, chercheurs et techniciens pour leur sympathique collaboration. Je tiens à rappeler ici que tous les cryostats et le bâtis à vide ont été réalisés dans le Laboratoire grâce à l'exceptionnelle habileté de Messieurs GUILLET et MICHEL. Enfin j'exprime tous mes remerciements aux personnes qui m'ont aidé à l'impression de cette thèse, en particulier Madame THEBAUD et Mademoiselle CAUMONT.

PLAN

I - Introduction

II - Structure et composition du monoxyde de silicium

- 1 - Etude des films à la microsonde de Castaing
- 2 - Etude du monoxyde de silicium en diffusion X aux faibles angles
- 3 - Etude des spectres d'absorption en infrarouge

III - Modèles de bandes envisagés pour les semi-conducteurs amorphes

- 1 - Semi-conducteurs élémentaires du groupe IV cristallisés
- 2 - Semi-conducteurs composés
- 3 - Théorie des bandes sur les semi-conducteurs amorphes
 - a) Modèles de Cohen, Fritzsche, Ovshinsky
 - b) Modèle de Mott
 - c) Théorie de Gubanov
 - d) Conclusion concernant la comparaison des résultats obtenus à l'aide de ces 3 théories.
- 4 - Conséquences des modèles de bandes d'énergie des états permis pour le monoxyde de silicium en couche mince.

IV - Expérimentation et résultats.

- 1 - Réalisation des échantillons
 - a) Dispositif de pompage
 - b) Matériaux évaporés
 - c) Dispositif d'évaporation
 - d) Mode opératoire
 - e) Détermination de la concentration en impuretés métalliques.
- 2 - Etude de la conduction en courant continu.
 - a) Influence de la concentration en impuretés métalliques
 - b) Influence de la température
 - c) Influence de la tension appliquée
- 3 - Etude de la conduction en courant alternatif
 - a) Influence de la fréquence
 - b) Influence de la température
 - c) Influence de la tension appliquée.
- 4 - Etude des courants thermiquement stimulés.
 - a) Evolution des pics avec la concentration en impuretés métalliques.
 - b) Evolution des pics avec la tension V_b
 - c) Détermination des temps de relaxation τ_H et de l'énergie d'activation ϕ'
 - d) Influence de la vitesse de remontée en température R.
 - e) Autre méthode pour la détermination des pics de courants thermiquement stimulés.
 - f) Influence des radiations lumineuses sur les pics de courant H et I.

5 - Etude succincte de la photoconduction.

6 - Etude de la répartition des impuretés.

V - Discussion et modèles envisagés

1 - Modèle macroscopique

2 - Modèle local de conduction

3 - Modèle d'ensemble concernant la conduction et les bandes d'énergies.

VI - Conclusion.

I. INTRODUCTION

Depuis les années 60 la microélectronique porte un intérêt toujours croissant au monoxyde de silicium utilisé en couche mince. En effet, ce matériau qui possède une adhérence remarquable sur les substrats est destiné à de multiples usages. A cause de ses faibles pertes diélectriques [1,2] il entre dans la fabrication des condensateurs. Grâce à sa forte résistivité il forme la matrice isolante de nombreuses résistances de cermet [3,14]. Enfin, comme pour beaucoup d'autres corps amorphes, en particulier les chalcogénures, ses propriétés de commutation, lorsqu'il est employé sous forme de structures métal/monoxyde de silicium/métal, lui confèrent un nouvel essor [15].

Notons également qu'il est utilisé comme matériau passif pour la protection des couches minces sensibles à l'environnement.

Le monoxyde de silicium entre dans la catégorie des semi-conducteurs amorphes. En effet, les études de diffraction électronique et de rayons X [16,17] montrent que le monoxyde de silicium est, quelle que soit la forme sous laquelle il se trouve, parfaitement vitrifié si la température des traitements thermiques ne dépasse pas 600°K. Donc à la différence d'un corps cristallisé, l'édifice atomique ne possède pas une structure bien définie, la position de chaque atome par rapport à ses voisins n'est pas immuable, elle est fonction de l'emplacement de celui-ci.

La théorie des bandes d'énergie dans les métaux, les isolants et les semi-conducteurs s'appuie sur la périodicité du réseau cristallin. L'étude des états électroniques des corps amorphes et en particulier du monoxyde de silicium, présente un intérêt théorique certain en s'éloignant de cette théorie. L'interprétation des effets optiques, électriques et magnétiques sur les semi-conducteurs

amorphes a contribué à l'élaboration de modèles de bandes d'énergie et de mécanismes de conduction [18,31] . L'adjonction d'impuretés dans un semi-conducteur ou dans un isolant cristallisé, a permis une meilleure connaissance de ceux-ci. Par analogie, nous espérons puiser de nouveaux renseignements sur les mécanismes de conduction dans le monoxyde de silicium en y introduisant des impuretés métalliques.

II - STRUCTURE ET COMPOSITION DU MONOXYDE DE SILICIUM

Plusieurs auteurs [16,17] ont montré, à l'aide de l'étude en diffraction aux rayons X, que le monoxyde de silicium est vitrifié à l'état massif ou lorsqu'il est déposé par évaporation sous vide sur des supports dont la température est inférieure à 600°C. Le spectre de diffraction présente un halo diffus se situant à mi-chemin entre la première raie intense du silicium et celle du dioxyde de silicium.

L'étude spectrale, dans l'ultraviolet et dans le visible du coefficient d'absorption et du coefficient de réflexion du mélange SiO_x [17,32] indique, lorsque x varie de 0 à 2, que ses propriétés évoluent de façon continue depuis celle du silicium, jusqu'à celle du dioxyde de silicium. En spectroscopie infra-rouge on observe des résultats similaires [33,34] .

A la lueur de ces résultats, il est permis d'admettre [17,32,33] que dans le monoxyde de silicium la liaison tétraédrique du silicium et la liaison tétraédrique du dioxyde de silicium, coexistent intimement.

1 - Etude des films à la microsonde de Castaing.

Nous avons étudié des films dont l'épaisseur est supérieure à quelques microns afin de tester l'homogénéité des échantillons et leur composition exacte. Nous n'avons pas décelé de variation de composition dans divers volumes voisins de un μ^3 pour un même échantillon. Pour faire les calculs de corrections des résultats obtenus à la microsonde nous avons considéré que le monoxyde de silicium était un mélange de silicium et de dioxyde de silicium; il a été également tenu compte du numéro atomique des éléments, de l'absorption du rayonnement

et de la fluorescence. En écrivant le composé obtenu sous la forme SiO_x on détermine $x = 1,06 \pm 0,08$, dans les conditions d'élaboration que l'on précisera ultérieurement. Nous appellerons donc SiO dans toute la suite le composé que nous avons fabriqué.

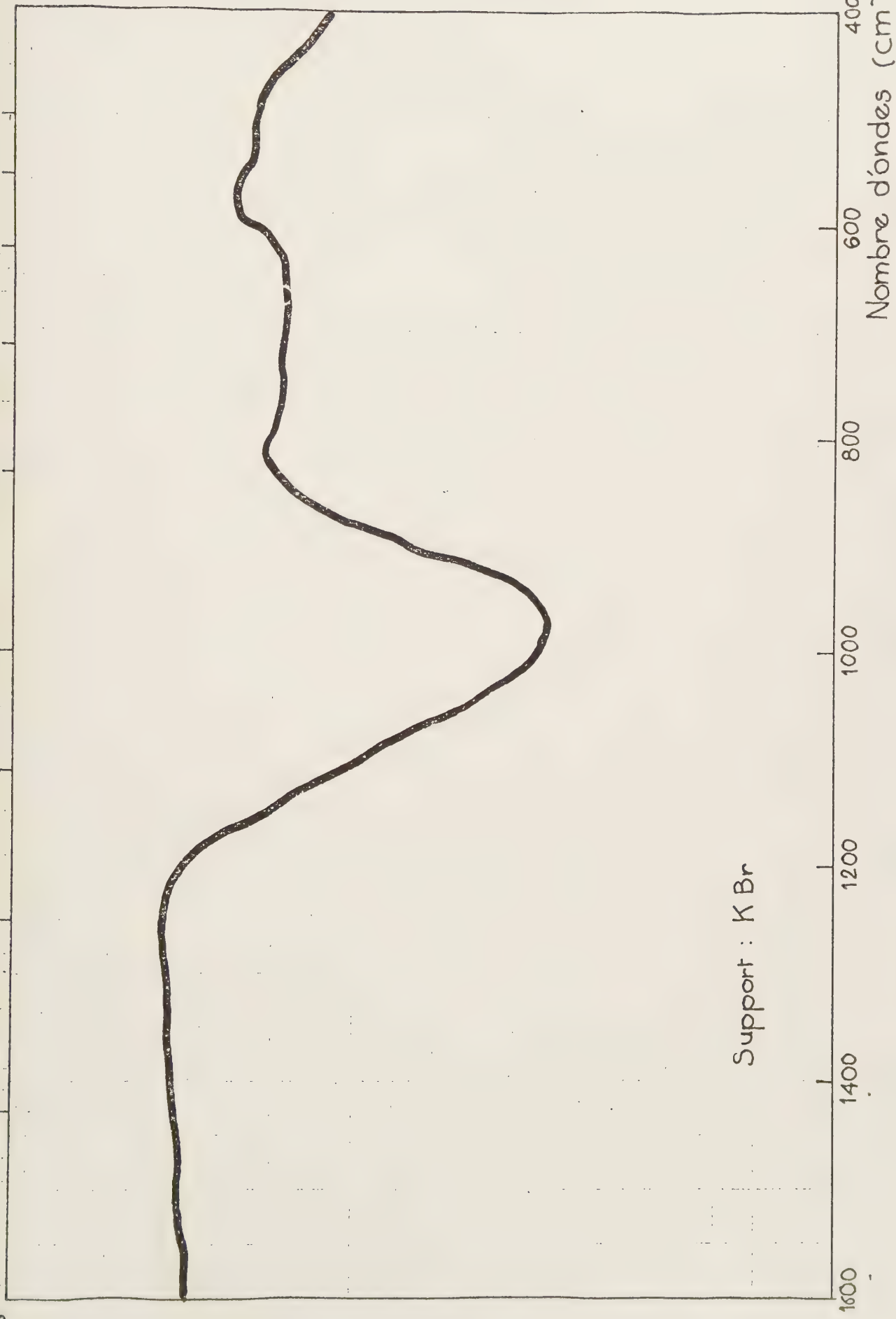
Si dans des mailles voisines, les liaisons $\text{Si}-(\text{O}_4)$ et $\text{Si}-(\text{Si}_4)$ tétraédriques coexistent cela impose à certains atomes de silicium de se lier à la fois à des atomes de silicium et à des atomes d'oxygène afin de respecter le nombre de liaisons de chaque atome. Chaque tétraèdre est alors de la forme $\text{Si}-(\text{Si}_y \text{O}_{4-y})$ avec $y \in \{0,1,2,3,4\}$. On peut penser que ces liaisons ne sont pas toujours très facilement réalisables et que des distorsions vont surgir çà et là. D'autre part, la liaison Si-Si est caractérisée par une longueur de $2,34 \text{ \AA}$ et la liaison Si-O par une longueur de $1,62 \text{ \AA}$, créant ainsi des tétraèdres de formes irrégulières. Il est ainsi aisé de comprendre la formation de cet édifice atomique amorphe dans lequel la proportion relative des divers tétraèdres, qui se répartissent au hasard en respectant les liaisons, est la suivante [32]:

$\text{Si} - (\text{O}_4)$	0,0625
$\text{Si} - (\text{SiO}_3)$	0,2500
$\text{Si} - (\text{Si}_2\text{O}_2)$	0,3750
$\text{Si} - (\text{Si}_3\text{O})$	0,2500
$\text{Si} - (\text{Si}_4)$	0,0625

2 - Etude du Monoxyde de silicium en diffusion X aux faibles angles.

D'après l'étude précédente, le monoxyde de silicium présente diverses compositions à l'échelle atomique, la composition moyenne restant toutefois constante. Pour élaborer un modèle aussi proche que possible de la réalité il serait intéressant de connaître des domaines où la composition locale est constante. Nous avons pensé faire des examens de diffusion de RX aux faibles angles sur des couches d'une trentaine de μ déposées sur des pastilles de béryllium. Malheureusement les résultats se sont avérés négatifs car la précision des mesures ne nous permet pas d'atteindre une telle sensibilité dans notre cas. Nos échantillons paraissent homogènes mais la densité locale peut varier de 20%. Toutefois nous sommes certains que l'échantillon ne contient pas de microbulles puisque alors elles provoqueraient une variation de densité telle que l'examen de diffusion aux faibles angles les décèlerait.

donde (μ

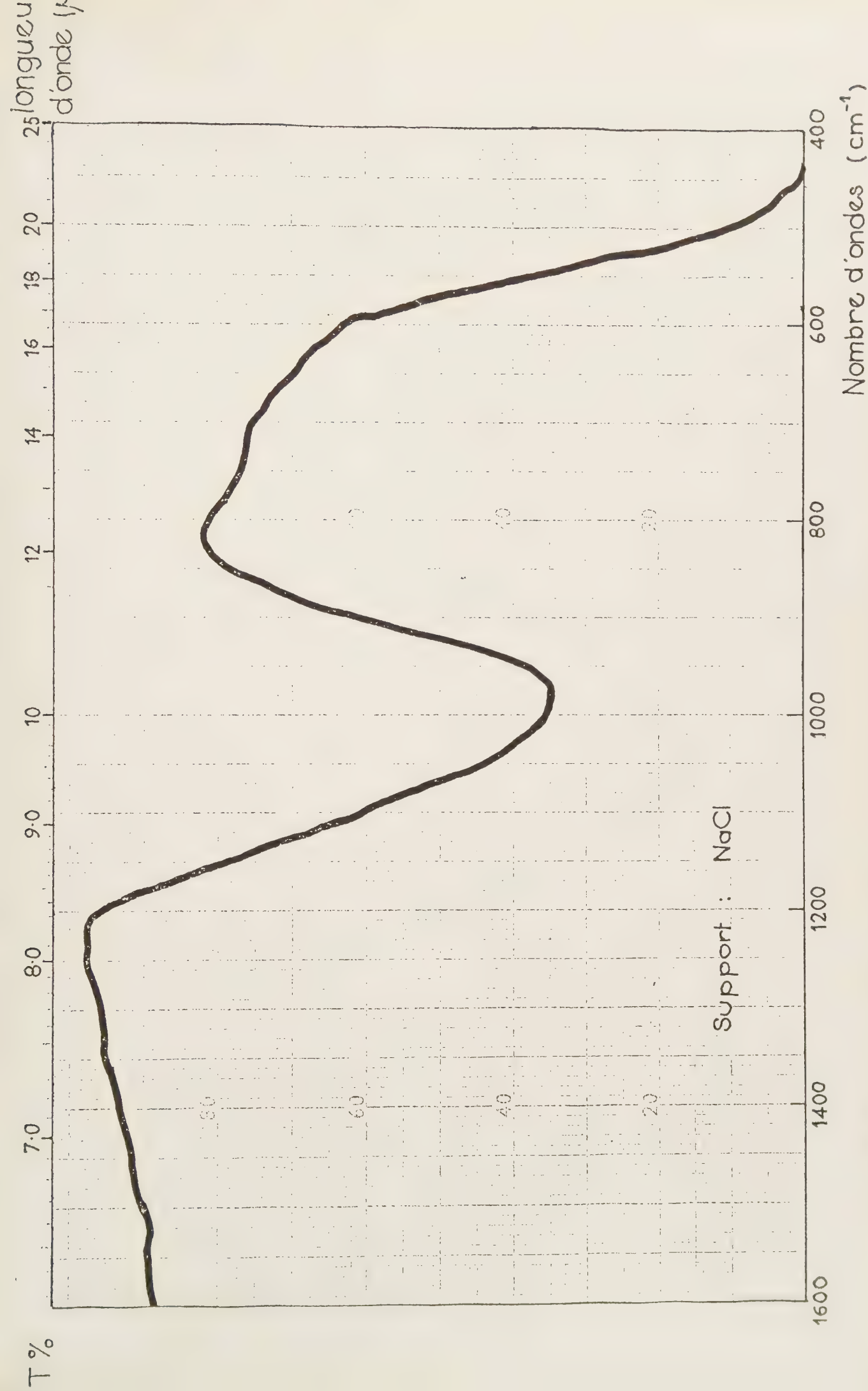


Support : K Br

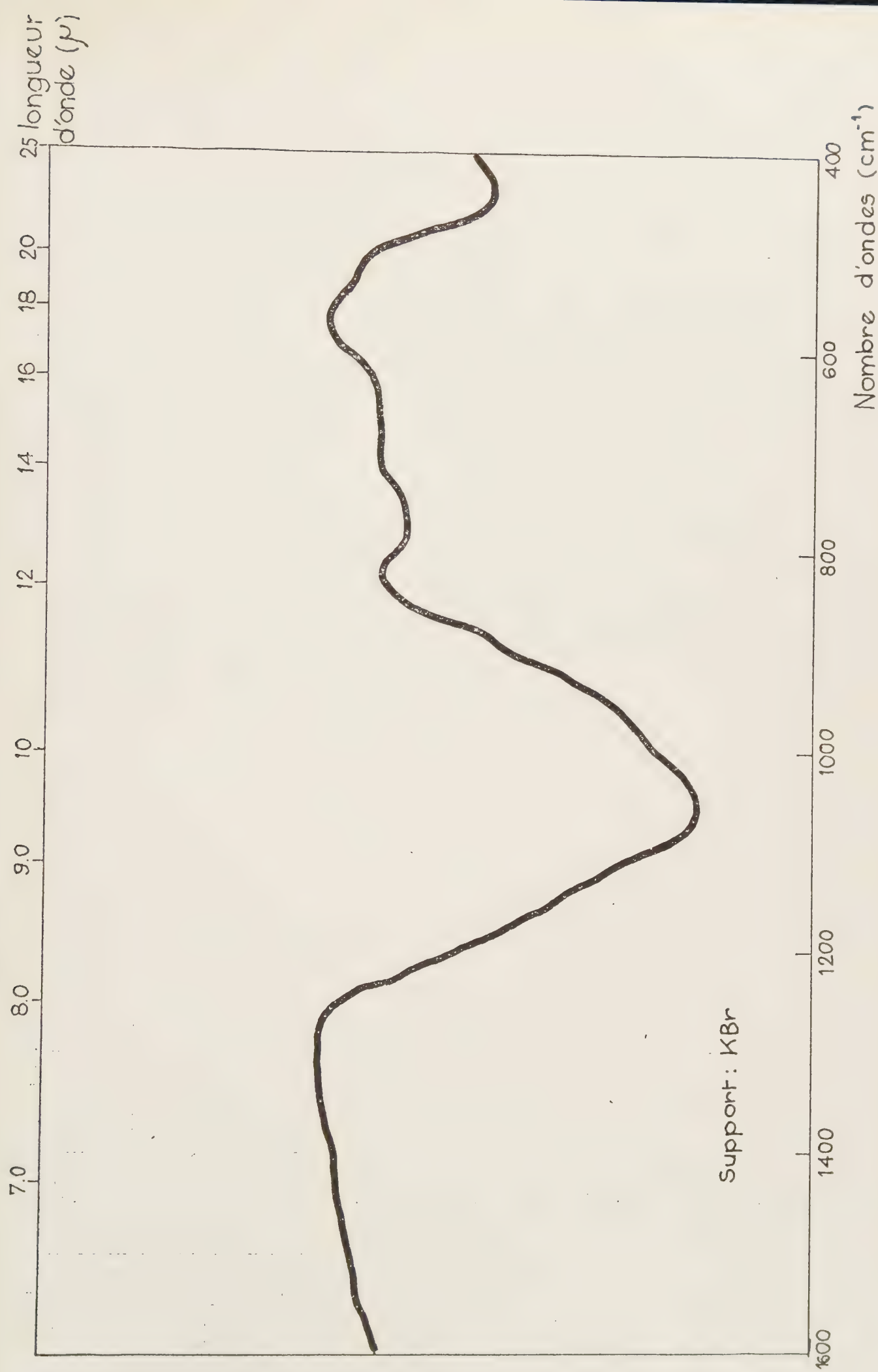
Planche 1

Spectre d'absorption infrarouge pour SiO évaporé par canon à électrons

Résultat fourni par le département de physique des Matériaux de l'Université Claude Bernard
Lyon 1



T%



Support: KBr

Planche 3

Spectre d'absorption infrarouge pour SiO évaporé thermiquement à $5 \cdot 10^{-6}$ Torr sans utilisation du piège à azote liquide.

3 - Etude des spectres d'absorption en infrarouge.

Les couches déposées à l'aide d'un canon à électrons, planche 1, montrent le même spectre quelles que soient les conditions d'évaporation. On observe une bande intense et large approximativement symétrique centrée sur $10,4\mu$. Une deuxième bande moins intense s'étend de 13μ à 16μ . Ces échantillons sont caractéristiques d'une composition stoechiométrique O / Si égale à un. Les spectres réalisés avec nos couches, planche 2, dans les conditions normales indiquent un spectre proche de celui de la planche 1 et semble confirmer les résultats de la microsonde. Enfin les échantillons évaporés sous un vide moins poussé et moins propre que précédemment présentent un spectre semblable dans l'ensemble avec cependant un déplacement de la bande intense vers $9,5$ et l'apparition de deux nouvelles bandes situées vers 12 et 23 . Ces modifications sont dues à la présence de SiO_2 et de Si_2O_3 dans ces couches (Thèse Cachard Lyon 1971). Ce résultat est consigné sur la planche 3.

III. MODELES DE BANDE ENVISAGES POUR LES SEMI-CONDUCTEURS AMORPHES.

1 - Semi-conducteurs élémentaires du groupe IV cristallisés.

Avant d'étudier une structure aussi complexe que le monoxyde de silicium, nous allons auparavant considérer la structure de bandes des semi-conducteurs amorphes du groupe IV formés de liaisons covalentes. C'est le cas du germanium ou du silicium évaporé sur des supports portés à basse température.

Dans un semi-conducteur cristallisé le réseau est, dans un voisinage de plusieurs centaines d'Angströms, parfaitement périodique. Cette périodicité permet d'appliquer le théorème de Bloch aux fonctions d'onde d'un électron, fonctions qui prennent la forme

$$\psi(\vec{r}) = \psi_{(\vec{k},n)}(\vec{r}) = U_{(\vec{k},n)}(\vec{r}) \exp [i\vec{k}\vec{r}]$$

où $\vec{k}$ est le vecteur d'onde dans la première zone de Brillouin, $U_{(\vec{k},n)}(\vec{r})$ possède la périodicité de la structure cristalline et n représente l'indice de la bande permise. Ainsi toutes les fonctions d'onde relatives aux électrons sont "étendues" dans le cristal, et le module de ψ est en tout point du cristal du même ordre de grandeur. De plus, tous les états ψ possèdent des phases parfaitement cohérentes c'est-à-dire, qu'étant donnée une phase en un point du cristal on peut déterminer la phase à n'importe quel autre point dans le cristal si l'on connaît le vecteur d'onde $\vec{k}$.

L'énergie correspondant à un électron s'écrit : $E = E_n(\vec{k})$

Donc, dans un semi-conducteur cristallin, la mécanique quantique impose à l'électron de rester dans les bandes d'énergie d'indice n . Les bandes d'énergie les plus intéressantes sont la bande de conduction et la bande de valence qui représentent les bandes d'énergies permises dans lesquelles les électrons et les trous peuvent se déplacer librement. La forme la plus simple de la densité des états en fonction de l'énergie E de ces bandes est une forme parabolique si l'on suppose la masse effective des porteurs m^* comme constante. La valeur de la densité des états des électrons dans le bas de la bande de conduction est :

$$N(E) = 2\pi V(2m_n^*/h^2)^{3/2}(E-E_C)^{1/2}$$

m_n^* : masse effective des électrons de conduction

V : volume du semi-conducteur

h : constante de Planck

E_c : valeur de l'énergie minimale permise aux électrons dans la bande de conduction.

De même, la densité des états des trous dans le haut de la bande de valence est :

$$P(E) = 2\pi V(2m_p^*/h^2)^{3/2}(E_v - E)^{1/2}$$

m_p^* : masse effective des trous dans la bande de valence.

E_v : énergie minimale permise aux trous de la bande de valence.

En présence d'impuretés ou de défauts, il apparaît dans la bande interdite (Fig. 1) des niveaux d'énergie localisés. Ces niveaux qui peuvent recevoir (accepteurs) ou bien donner (donneurs) des électrons, sont en général pour un semi-conducteur cristallisé, discrets. Les électrons ou les trous qui occupent ces niveaux ne peuvent se déplacer librement, on dit qu'ils occupent des états localisés au voisinage des défauts ou impuretés du réseau. La fonction d'onde qui leur est associée est de la forme [36,37] .

$$\psi(\vec{r}) \approx A \exp [-\alpha r]$$

où α est un coefficient positif exprimant la décroissance de la probabilité de présence en fonction de la distance r depuis le centre de l'impureté ou du défaut.

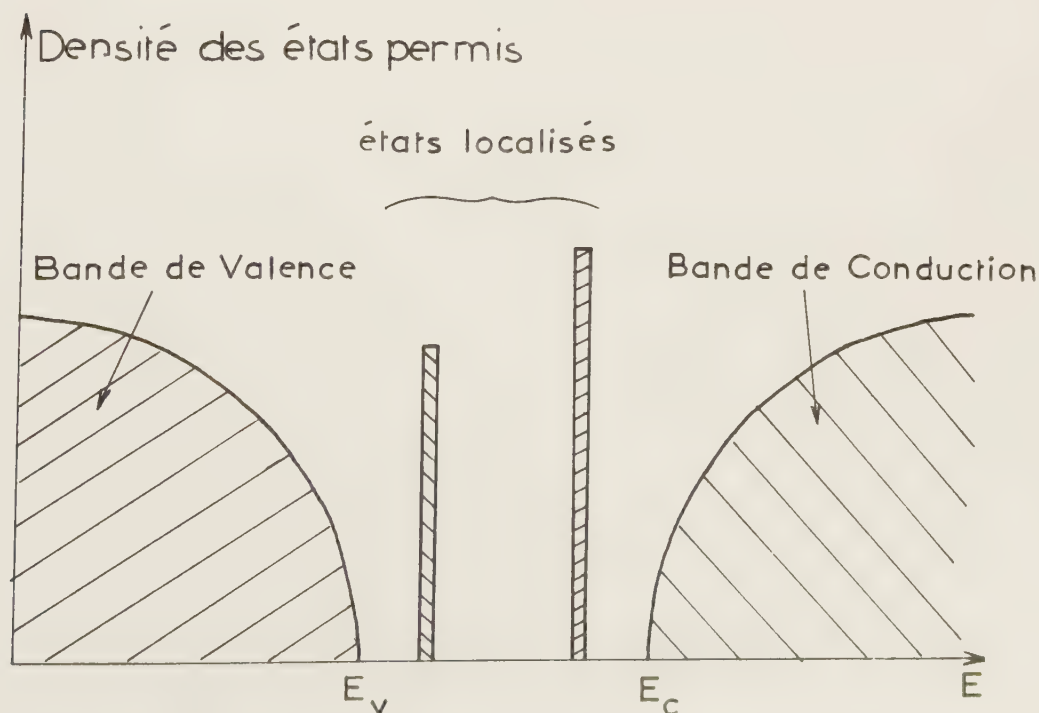


Fig.1. Distribution des états permis dans un semi-conducteur cristallisé.

Il est important de voir pourquoi les niveaux fondamentaux des états localisés dans la bande interdite sont discrets. Si on considère une distribution d'atomes d'impuretés identiques de substitution dans un volume d'un semi-conducteur, chaque atome est plongé dans un potentiel $V(\vec{r})$ identique à cause de la périodicité du réseau pour chacun d'eux, donc chaque état localisé sera défini par les mêmes niveaux d'énergies. De même, tous les défauts de même type, (atomes en position intersticielle, lacunes) produisent des centres accepteurs ou donneurs [38] dont les positions dans la bande d'énergie sont discrètes, car la configuration de la fonction potentiel, au voisinage de chaque site de même nature, est la même à cause de la structure périodique du réseau.

2 - Semi-conducteurs composés.

La principale différence entre les semi-conducteurs composés, les chalcogénures ou les oxydes par exemple, et les semi-conducteurs élémentaires est due au fait que les premiers contiennent dans leur état chimiquement pur, plus d'une sorte d'atomes. On doit donc s'attendre à des variations de composition au voisinage de la composition stoechiométrique idéale, ce qui provoque des imperfections dans le réseau cristallin. Par exemple dans un cristal parfait de PbS, il y a le même nombre d'atomes de plomb que d'atomes de soufre. Toutefois, le sulfure de plomb peut exister en phase cristalline homogène avec la composition $Pb_{1+\delta}S_\delta$, δ étant de l'ordre de 10^{-3} . Il en résulte que chaque atome de plomb en excès, agit comme une impureté donatrice possédant un niveau d'énergie très proche de la bande de conduction. Ce niveau d'énergie est encore discret. D'une façon générale, que le semi-conducteur ait des liaisons plutôt de type covalent, comme les oxydes, ou plutôt de type ionique, comme les sulfures, tous défauts, lacunes, impuretés d'insertion, de substitution, déplacement par rapport à la composition stoechiométrique idéale induisent dans la bande interdite des niveaux d'énergie discrets dont la position est caractéristique de la nature de ces défauts. Il suffit de considérer uniquement des semi-conducteurs cristallisés c'est-à-dire possédant une structure périodique. Ces niveaux peuvent être soit donneurs soit accepteurs, soit les deux à la fois, c'est le cas des impuretés métalliques telles que Ni, Mn, Co, Fe, Cu, Pt, Au, [38]

Exemple : Au dans Ge (Fig. 2)

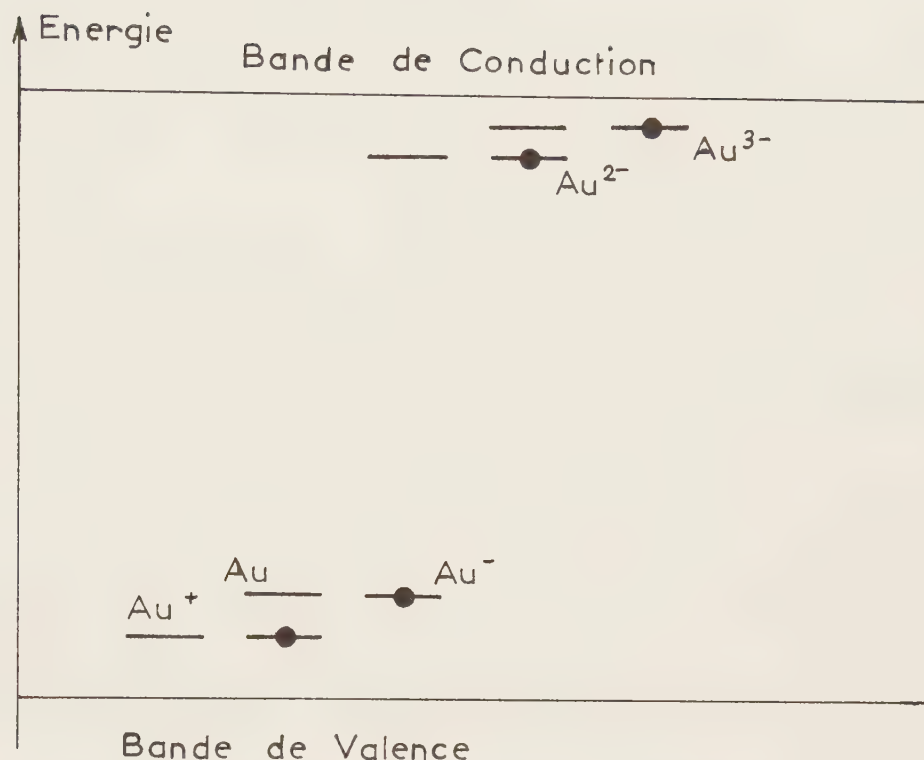


Fig.2. Niveaux d'énergie produits par un atome d'or dans le germanium.

Si on considère un atome d'or à l'état neutre, il peut se comporter comme un donneur et fournit alors un état Au^+ situé à 0,05eV au dessus de la bande de valence, mais il peut également agir comme un accepteur en donnant un niveau Au^- situé à 0,15eV au-dessus de la bande de valence. L'ion Au^- peut encore recevoir un électron dont l'énergie est située à 0,2eV au-dessous de la bande de conduction. Ce nouveau site Au^{2-} peut encore accepter un nouvel électron et donner un nouveau site Au^{3-} à 0,04eV au-dessous de la bande de conduction. Le centre Au^{2-} agit donc soit comme site donneur soit comme site accepteur.

3 - Théorie des bandes des semi-conducteurs amorphes.

Bien qu'une théorie quantitative sur les semi-conducteurs amorphes n'existe pas à ce jour, plusieurs approches semi-quantitatives ont été réalisées qui permettent d'expliquer de façon cohérente les résultats expérimentaux.

Dans un premier temps, il est intéressant de connaître la densité $g(E)$ des états d'un électron dans le corps amorphe en fonction de l'énergie de l'électron, et ensuite il est nécessaire, pour l'étude de propriétés électriques, de déterminer la mobilité $\mu(E)$ des électrons. Puisque $\mu(E)$ dépend de $g(E)$, l'évaluation de la densité des états dans un semi-conducteur amorphe est de première importance.

A cause du désordre dans la composition, dans la configuration et dans la position relative des atomes dans un cristal amorphe [41], le potentiel $V(\vec{r})$ dans lequel se meuvent les électrons n'est pas périodique et la résolution de l'équation de Schrödinger n'est plus possible à l'aide du théorème de Bloch.

Trois principales écoles ont approché, chacune à leur manière, ce problème : ce sont celle de Gubanov [29], celle de Mott et Anderson [20, 21, 22, 23, 24, 25] et enfin celle de Cohen, Fritzsche, Ovshinsky [30, 41, 42, 43, 44]. Nous allons voir à présent successivement chacune des trois méthodes.

a) Modèles de Cohen, Fritzsche, Ovshinsky. (C.F.O.)

Partons d'un semi-conducteur sans défaut parfaitement cristallisé dans lequel nous introduisons un défaut. Les fonctions d'onde qui représentent l'état de chaque électron diffèrent maintenant des fonctions de Bloch. Le potentiel dans le cristal $V(\vec{r})$ est modifié de la quantité ΔV_1 au voisinage de l'imperfection. Si ΔV_1 est suffisamment faible, entre chaque collision, les fonctions d'ondes se représentent toujours par des fonctions de Bloch de sorte que les fonctions d'onde restent "étendues" et gardent leur cohérence de phase. Les niveaux d'énergie ne sont pas affectés par ces variations faibles ΔV_1 .

Quand l'amplitude ΔV_1 du changement de potentiel $V(\vec{r})$ dépasse une certaine valeur critique, nous avons vu qu'il apparaît un état "localisé". Cet état localisé apparaît dans la bande interdite, du côté de la bande de conduction si ΔV_1 est négatif (potentiel attractif), ou du côté de la bande de valence si ΔV_1 est positif (potentiel répulsif). Les états se présentent au voisinage des "bords" des bandes lorsque l'énergie ΔV_1 n'est pas suffisamment importante pour s'enfoncer dans la bande interdite.

Un cristal amorphe peut être considéré comme un cristal possédant un grand nombre fini d'imperfections ou de défauts. Donc pour des changements faibles de potentiel, les fonctions d'onde restent étendues mais elles sont obtenues en résolvant un problème de collisions multiples avec des centres répartis au hasard. Il en résulte, comme nous allons le voir, que la forme des bandes d'énergie n'est pas radicalement modifiée.

Prenons, par exemple, le cas d'un alliage par substitution A et B [42] avec une concentration relativement faible en atomes B. Supposons que la densité des états pour A soit donnée par la courbe a en pointillés de la figure 3.

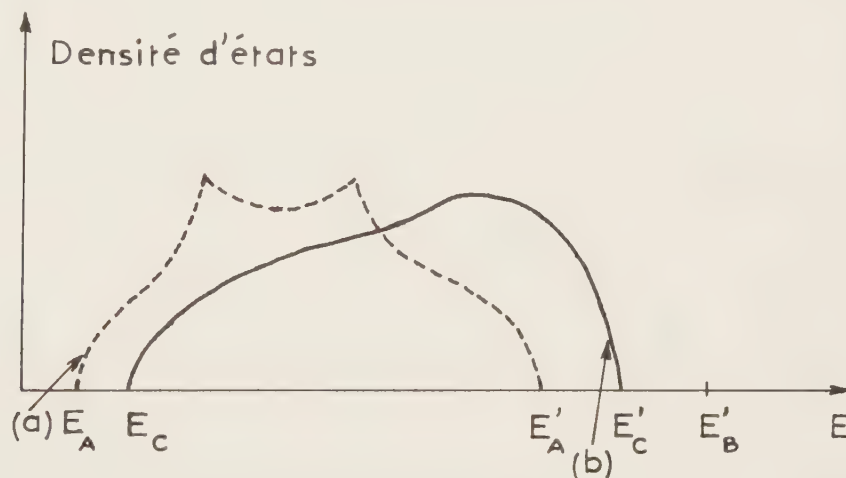


Fig.3. Evolution de la densité des états du corps A lors de la substitution de quelques uns de ces atomes par des atomes B.

Supposons d'autre part que l'interaction entre un électron et la variation de potentiel introduit par l'atome B soit répulsive et caractérisée par une longueur de diffusion a , pour un électron situé dans le voisinage du bas de la bande. Pour une densité N_B d'atomes B suffisamment faible, le bas de la bande se déplace en bloc [45] d'une quantité [42] :

$$E_C - E_A = V_0 = (\hbar^2/2m^*)4\pi N_B a \quad (\text{Fig. 3.b})$$

Ceci suppose toutefois, que la distribution des atomes B dans la matrice A soit uniforme. En réalité, la répartition au hasard des atomes d'impuretés B impose de grandes variations de densité de défauts d'une région à une autre. Par exemple supposons que nous ayons des régions sphériques de rayon R ne contenant pas d'atome B,

la probabilité pour qu'il en soit ainsi est :

$$P_1(R) = (1 - C)^{4/3\pi R^3 N} \approx \exp \left[-\frac{4}{3}\pi R^3 N_B \right]$$

où C est la concentration en atomes B et N la densité des sites A et B . Admettons maintenant que la sphère ne contenant que des atomes A soit entourée par une enveloppe sphérique de rayon extérieur R' dans laquelle la concentration en atome B est à peu près uniforme et de valeur C . Cette configuration a une probabilité qui tend vers 1 quand $\frac{4}{3}\pi(R'^3 - R^3)N_B$ devient grand, R et R' étant suffisamment grands par rapport à la distance interatomique pour supposer qu'un électron près du bas de la bande se meut dans le potentiel de la figure 4, avec une masse effective m^* .

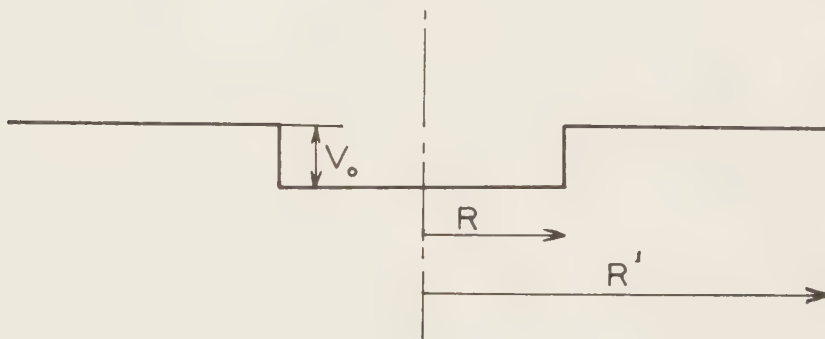


Fig.4. Dans un domaine inférieur à R il n'y a que des atomes du type A . Dans la zone comprise entre R et R' les atomes du type A et B sont parfaitement répartis.

Pour $R > R_C$, où $R_C = \frac{1}{2}\pi(4\pi N_B a)^{-1/2} = \frac{1}{2}\pi(2m^*V_0/h^2)^{-1/2}$, il existe au moins un état d'énergie E lié à la variation de potentiel. D'après ce qui précède $E_A < E < E_C$. Cet état s'étend autour de R sur une distance de l'ordre de $[2m^*(V_0 - E)/h^2]^{-1/2}$ qui est plus grande que $(2m^*V_0/h^2)^{-1/2}$ c'est à dire que $(4N_B a)^{-1/2}$. Donc tant que R' est plus grand que $R + [4\pi N_B a]^{-1/2}$ le schéma de la Figure 4 est justifié. Nous venons de montrer qu'il existe un état d'énergie E lié à une région dépourvue d'atomes B de rayon $R > R_C$.

Pour chaque valeur de R , il y a une valeur de E et pour chaque valeur de E il y a une valeur particulière de R , $R(E)$. Donc la contribution de la densité des états en dessous du bord de la bande continue E_C est :

$$\delta_n(E) = N \exp \left[-\frac{4}{3}\pi R^3(E) N_B \right] \frac{dR}{dE}$$

En réalité, les régions dépourvues d'impuretés ne sont pas sphériques et les régions riches en impuretés ne sont pas homogènes ce qui augmente encore la densité des états localisés par rapport à $\delta_n(E)$. Les états localisés sont distribués comme l'indique la figure 5.

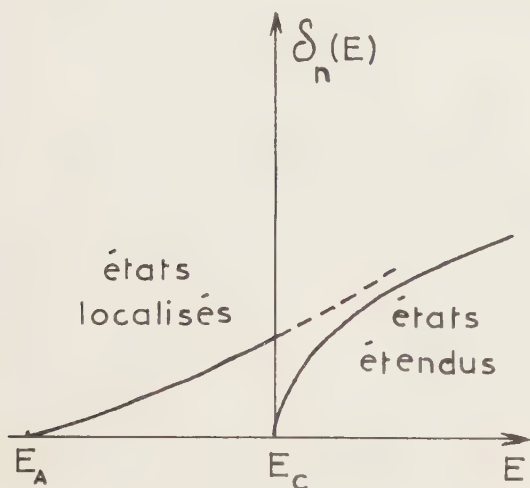


Fig.5. Répartition des états localisés.



Fig.6. Formation des queues de bande.

A partir de $E > E_C$ les hypothèses précédentes cessent d'être vraies et les états localisés se recouvrent mutuellement et deviennent étendus. Donc entre E_A et E_C il y a formation d'une "queue de bande". Le même phénomène se produit au sommet de la bande. Si E_B représente le haut de la bande pour un cristal pur d'atomes B les états localisés forment une queue de bande pour $E'_C < E < E'_B$, en définitive les bandes ont la forme de la figure 6.

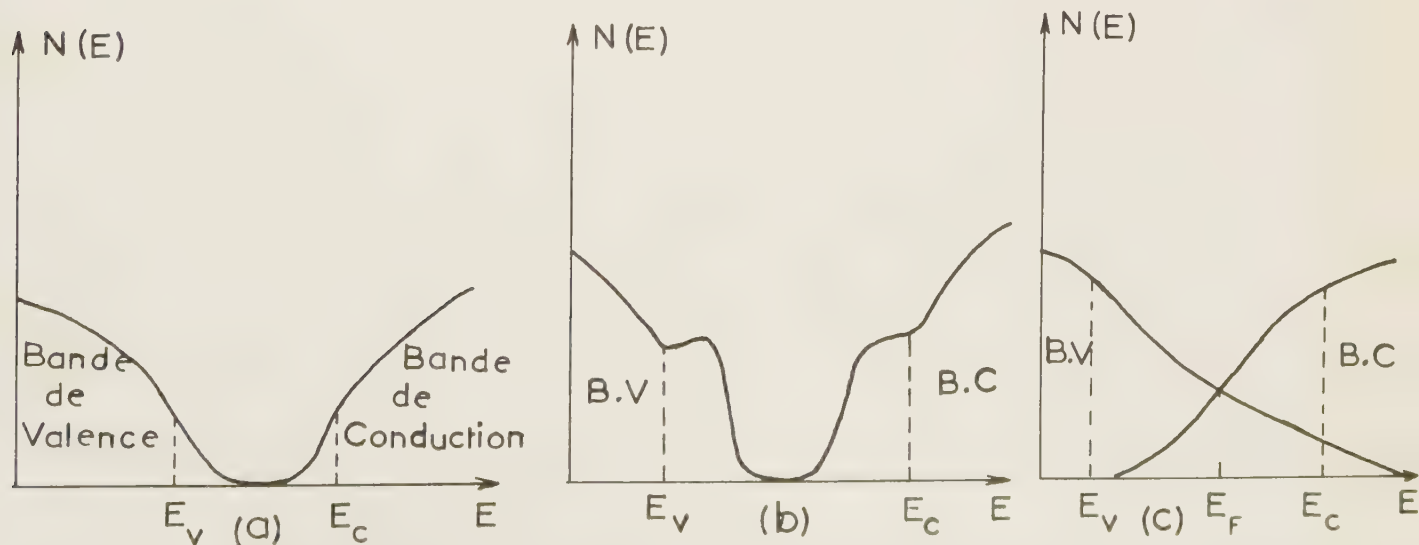


Fig. 7. Modèles de bandes (C.F.O) pour les semi-conducteurs amorphes.

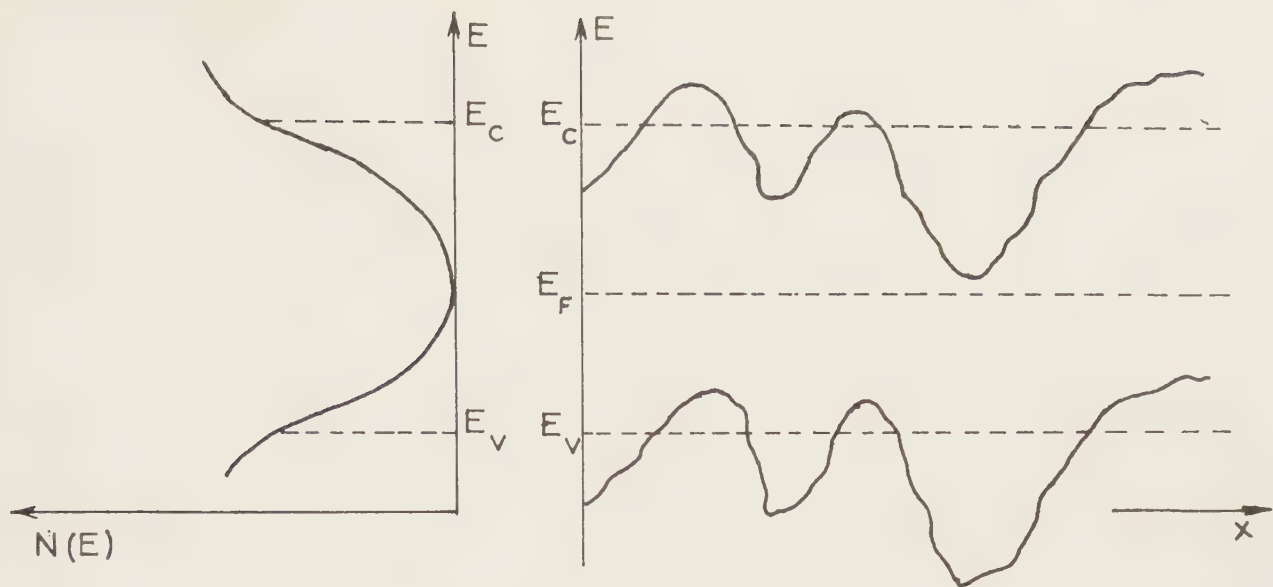
Les états sont étendus pour $E < E_v$ et $E > E_c$.

Le modèle le plus simple, (Fig. 7.a), fait apparaître une pseudo-bande d'énergie interdite délimitée par des "queues" de bandes contenant des états localisés. Ce modèle, comme on va le voir par la suite, n'est pas adapté aux semi-conducteurs amorphes élémentaires et composés.

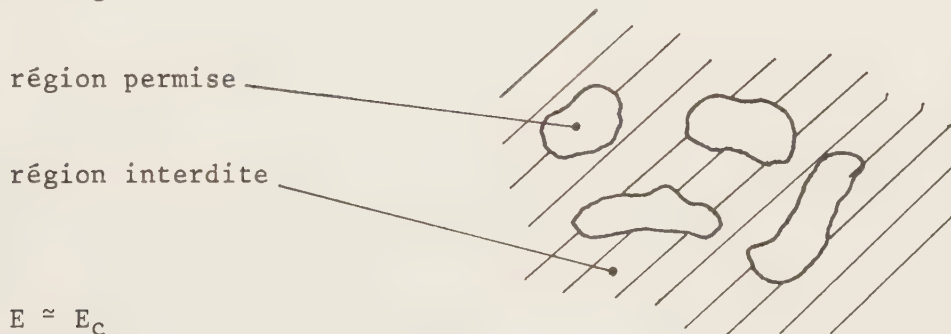
Pour ces semi-conducteurs [46], le modèle de la figure 7b se prête bien à la représentation des bandes de valence et de conduction. Pour ces matériaux il existe en général un ordre dans un faible environnement de sorte qu'il est possible de tenir compte de défauts tels que liaisons ouvertes, impuretés interstitielles et vacances. Ces états ont des niveaux d'énergie localisés dont les énergies se regroupent autour de valeurs moyennes assez bien définies dans la bande interdite. Enfin pour les chalcogénures vitrifiés le modèle de la figure 7.c semble applicable. Comme le suggère Mott [22] on peut penser, puisque la structure change avec la composition locale, que toutes les valences sont pratiquement satisfaites.

Ceci implique que la production d'états localisés accepteurs ou donneurs peut être fortement réduite. Pour ces alliages, afin que les liaisons soient satisfaites localement il y a un grand désordre dans l'emplacement des atomes, ce qui cause un fort élargissement des queues de bande. Alors ces queues peuvent s'interpénétrer.

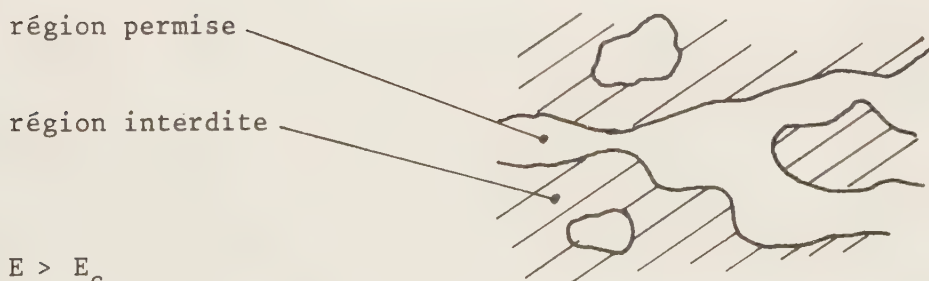
L'interpénétration des bandes est d'une extrême importance [43]. Dans ce modèle, à cause du chevauchement de la queue de la bande de conduction avec la queue de la bande de valence, un électron de la bande de valence peut avoir une énergie supérieure à un état non lié de la bande de conduction dans une autre région du matériau. De tels électrons tombent du haut de la bande de valence dans un état spatialement distinct du bas de la bande de conduction. Le niveau de Fermi E_f se trouve donc au voisinage de l'intersection des deux queues de bande. Les états localisés de la bande de conduction sont neutres quand ils sont inoccupés et les états localisés de la bande de valence sont neutres quand ils sont occupés. Notons que spatialement il existe une inhomogénéité dans les bandes [44].



a) $E < E_C$



b) $E \approx E_C$



c) $E > E_C$



Fig. 8. Représentation spatiale des états permis.

Les énergies E_c et E_v sont traitées à la manière d'un problème de percolation. Pour les énergies $E < E_c$ un électron est localisé (Fig. 8.a) c'est-à-dire confiné dans certaines régions P, le reste du matériau lui étant interdit.

Si un électron a une énergie $E > E_c$, il lui est possible de se déplacer dans tout le cristal. (Fig. 8.c). La valeur $E = E_c$ détermine la limite entre les deux situations, c'est-à-dire entre les états liés et les états étendus. On détermine de même, à l'aide des états permis pour les trous, la valeur de E_v .

Etude de la mobilité.

Williamson et Matthews [47] considèrent un cristal apériodique à une dimension et étudient quantité de mouvement $\bar{p}$.

$$p = \int_a^b \psi^* \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \psi dx / \int_a^b \psi^* \psi dx$$

où $(b-a)$ est la longueur du cristal. Leur principal résultat indique que le spectre d'énergie est divisé en des bandes où $\bar{p}$ est voisin de la valeur obtenue dans une structure périodique et d'autres bandes où cette quantité est très faible. La différence des valeurs de $\bar{p}$ dépend de la taille du cristal, mais p , dans la bande interdite, est généralement 10^{25} à 10^{10} fois plus petite que dans les bandes permises.

Cohen étend et modifie légèrement cette théorie et conclue que $\bar{p}$ est très petit dans la zone où il y a des états localisés ou même rien du tout. Ceci nous conduit à penser que E_v et E_c qui délimitent les états localisés et les états étendus délimitent également les zones de grande et faible mobilité. Lorsque $E > E_c$ ou $E < E_v$, la conduction se fait par bande. Par contre si $E_v < E < E_c$ la conduction se fait par "saut thermiquement activé" entre états localisés. Quand T tend vers 0 l'énergie des phonons est insuffisante pour déplacer les porteurs entre sites ; la mobilité entre E_v et E_c tombe à zéro, d'où le modèle de "bande de mobilité" de la figure 9.

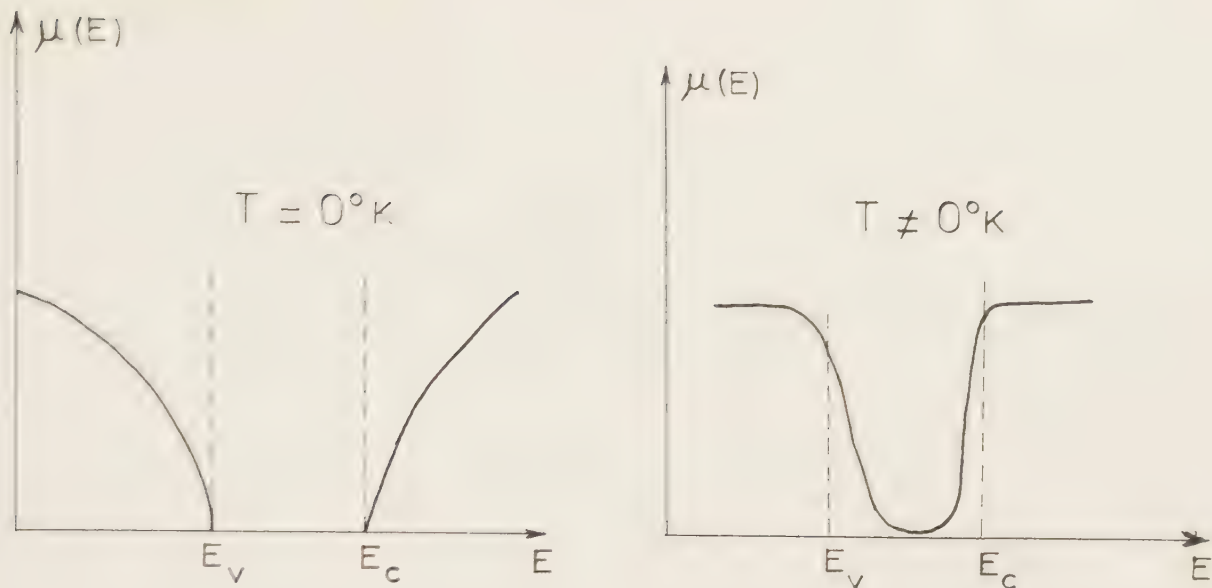


Fig. 9. Bandes de Mobilité.

b) Modèle de Mott dans les semi-conducteurs amorphes.

L'approche générale est de considérer la structure électronique et le mécanisme de transport dans une bande d'impuretés dans laquelle la conduction est métallique. Le désordre est introduit dans la bande et nous allons étudier les changements qui en résultent pour la densité des états $g(E)$ et la conduction $\sigma(E)$. Après avoir établi un certain nombre de principes concernant les systèmes désordonnés, nous étendrons nos résultats aux corps amorphes.

Modèle d'Anderson [20]

Considérons un semi-conducteur de type n tel que la densité des donneurs N_D soit plus grande que la densité des accepteurs N_A . Pour une concentration des sites suffisamment basse, le recouvrement des fonctions d'onde des sites donneurs est relativement faible. Miller et Abrahams [48] montrent que la conduction entre chaque site se fait par sauts thermiquement activés donc tend vers zéro, si la température tend vers zéro °K. Si maintenant N_D est suffisamment grand, les fonctions d'onde des sites donneurs peuvent se recouvrir mutuellement de sorte qu'elles perdent leur caractère localisé. On forme ainsi une bande d'impuretés contenant le niveau de Fermi (Fig. 10.a), pour un cristal ordonné.

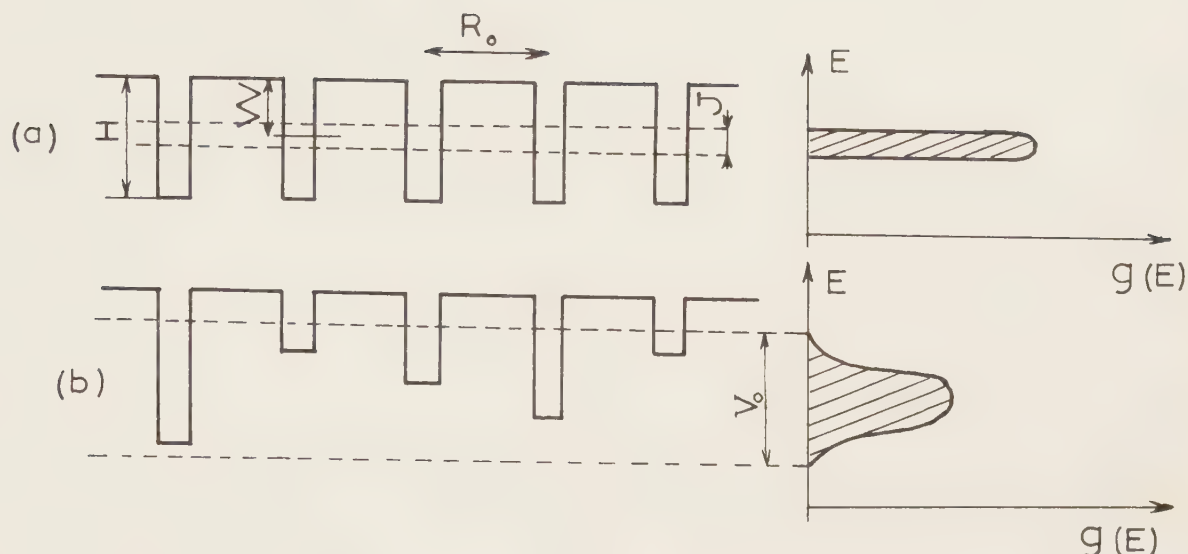


Fig. 10. Structure de la bande d'impuretés pour un cristal ordonné (a) et un cristal désordonné (b).

La largeur de la bande d'impuretés est : $J = 2ZI$ 1
 où $I = W \exp [- \alpha R_0]$, $W = CR_0^{-1} H \alpha V$, Z est le nombre de coordination, α le coefficient de décroissance exponentielle de la fonction d'onde pour une impureté si elle est seule et V le volume occupé par chaque site régulièrement disposé. C est une constante voisine de 1. Mott [23,49,50] a discuté les effets sur $g(E)$ et $\sigma(E)$ lorsqu'on introduit des potentiels quelconques pour chaque site donneur (Fig. 10.b). Anderson montre que lorsque le domaine de variation du potentiel des impuretés V_0 devient suffisamment grand il apparaît des états localisés. Ici la localisation signifie que la probabilité pour aller d'un site à un autre tend vers zéro même en considérant une période de temps finie. La valeur critique tient également compte de J . On estime dans le cas où le nombre de coordination est 6 que la localisation des états apparaît lorsque $\frac{V_0}{J} \geq 5$.

Mott reprend l'étude d'Anderson pour considérer la conductivité électrique. D'après ce qui précède on peut redéfinir la localisation de la façon suivante : les états localisés ne contribuent pas à la conductivité en continu $\sigma(o)$ à zéro °K. Donc si $V_0/J > 5$, la conduction par bande d'impuretés est nulle à 0°K, bien que le niveau de Fermi, $E(F)$ se trouve au milieu de la distribution des états localisés.

Conductivité dans la bande d'Anderson.

La formule de Kubo-Greenwood donne ici une méthode commode pour étudier la conductivité. [50]

Pour un courant de fréquence ω , pour les faibles valeurs de ω

$$\sigma(\omega) = 2\pi e^2 \Omega \hbar \omega^2 (\overline{X_{ij}})^2 \{g(E)\}^2 \dots\dots\dots 2$$

avec $X_{ij} = \frac{\hbar}{m\omega} D_{ij}$, où $D_{ij} = \int_{\Omega} \psi_i^* \frac{\partial}{\partial x} \psi_j d^3x$

Ω étant le volume du cristal.

Lorsque $\omega \rightarrow 0$ la conductivité devient la conductivité en courant continu.

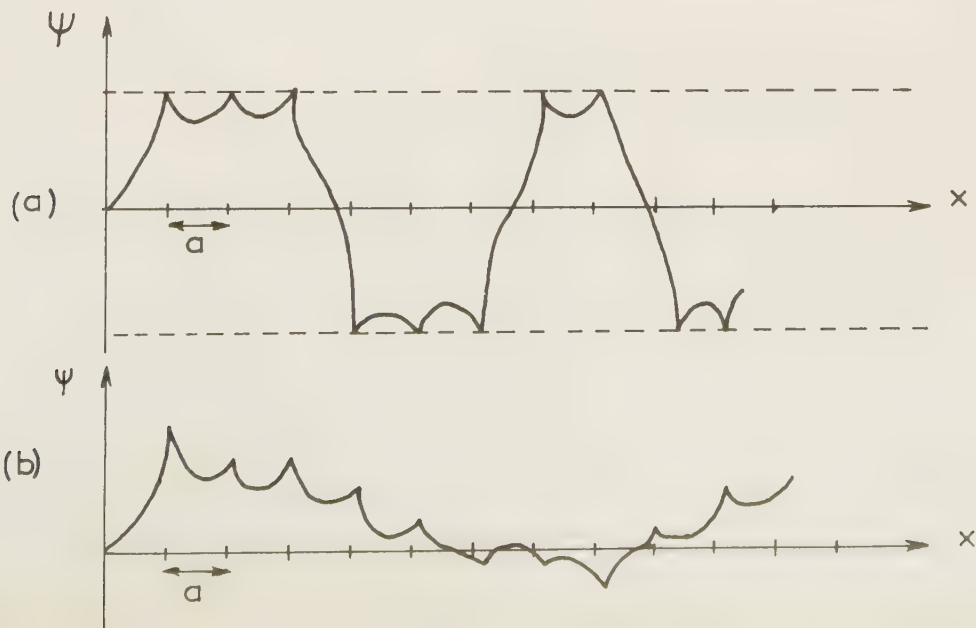
$$\sigma_E(0) = \frac{2\pi e^2 \hbar^3}{m^2} \langle |D_{ij}|^2 \rangle \{g(E)\}^2 \dots\dots\dots 3$$

Pour un libre parcours moyen suffisamment long on retrouve le résultat donné par la formule de Boltzmann. Nous allons utiliser la formule 2 dans le cas d'un petit parcours moyen. Il a été montré que la limite de l était de l'ordre de $1/k$ [51]. Il ne peut exister de valeur de l plus petite que $1/k$. Dans le modèle d'Anderson, ceci est particulièrement clair si les fonctions d'onde sont étendues, le changement de phase d'un site à l'autre correspond au plus petit libre parcours moyen que nous pouvons envisager. Dans ce cas la conductivité vaut à partir de l'équation 3

$$\sigma(0) = (8\pi^3 e^2 / \hbar a) (1/V_0)^2 \dots\dots\dots 4$$

où a est la distance entre les sites. Ceci correspond à la limite de la conduction métallique au milieu de la bande d'Anderson avec $k \approx \frac{\pi}{a}$ (Fig. 11.a). A la limite des états non localisés, $V_0/J = 5,5$ on trouve

$$\sigma(0) = 0,06 (e^2 / \hbar a) (6/Z)^2$$



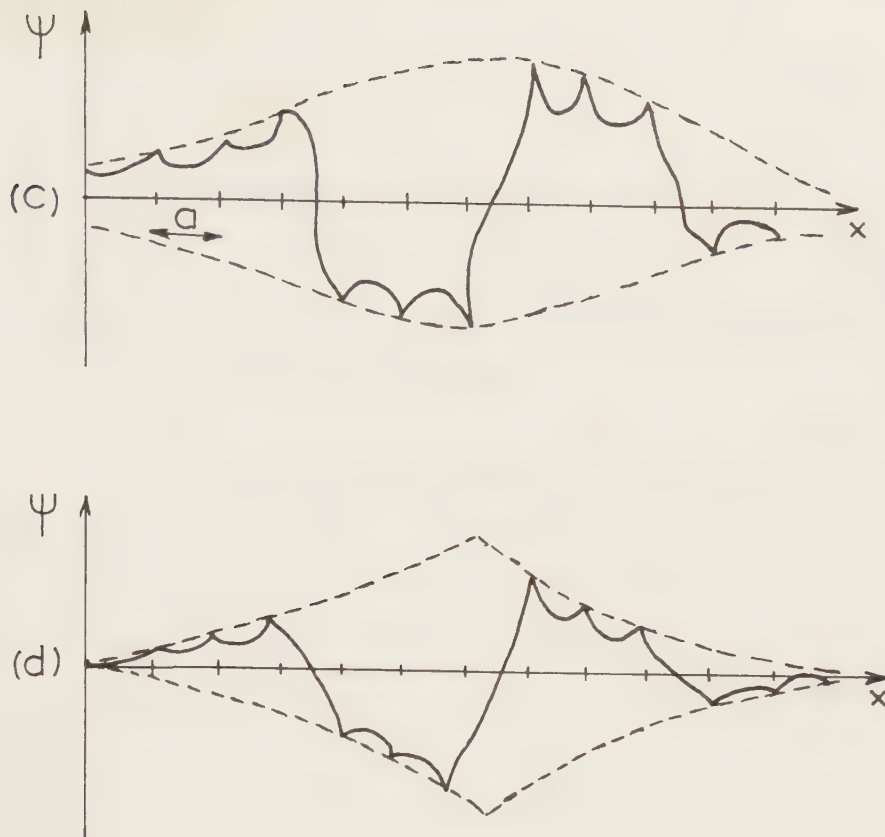


Fig.11.

Fonction d'onde typique ψ dans la bande d'Anderson

a- Fonction d'onde étendue avec $l \approx a$

b- Fonction d'onde étendue avec $E > E_c$

c- Fonction d'onde faiblement localisée $E < E_c$

d- Fonction d'onde fortement localisée.

Etudions maintenant l'existence des états localisés dans la bande d'Anderson. Considérons un électron dans un puits avec une énergie V_a sous la bande U (Fig. 12).

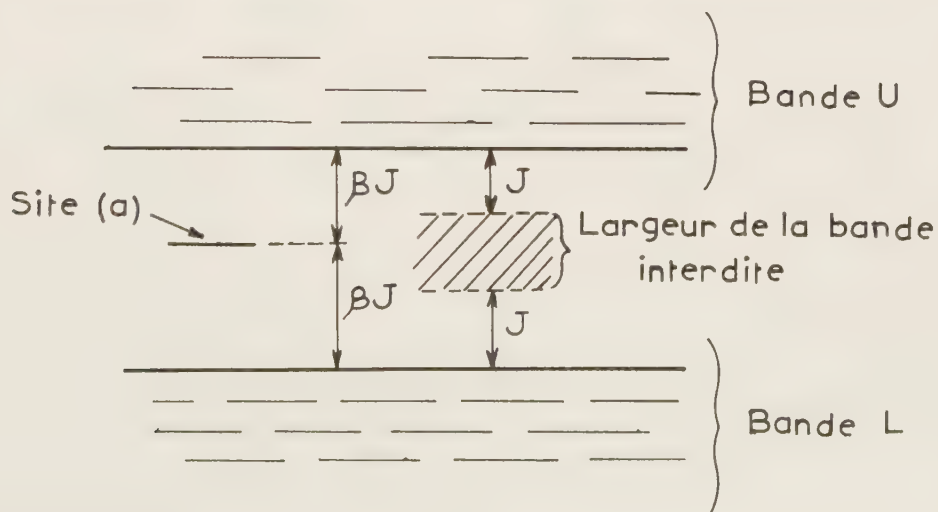


Fig.12. Le site (a) est localisé si l'énergie qui le sépare de l'énergie du bord des bandes U et L diffère au moins de βJ .

Les bandes U et L sont des bandes d'Anderson. Mott suggère que, si dans la situation du site (a) où le potentiel est au moins $\tilde{a} \pm \beta J$ de n'importe quelles bande U et L, on enlève le site (a), il y a formation d'une bande interdite dont la largeur est au moins $2(\beta - 1)J$. Donc dans ce cas la présence du site (a) produit un état localisé.

Considérons maintenant deux sites (a) et (b) analogues au site (a) précédent, séparés l'un de l'autre par la distance R, (Fig. 13.a). Ils sont donc situés dans la "bande interdite", dans le sens du paragraphe précédent. Les fonctions d'onde relatives aux 2 états s'interpénètrent et l'énergie qui les sépare n'est pas inférieure à : $I' = W \exp [-\alpha' R]$ $0 < \alpha' < \alpha$ où α' est la valeur de α dans la "bande interdite". Il y a couplage entre les états (Fig. 13.b et c). A la fréquence ω il y a une contribution des deux états (a) et (b) à la conduction seulement si

$$I' < \hbar\omega \text{ donc si } R > R(\omega) \quad [49]$$

$$\text{avec } R(\omega) = \frac{1}{\alpha'} \ln\left(\frac{W}{\hbar\omega}\right)$$

On montre que $X_{ij} \approx R\omega$ pour $R\omega < R < R\omega + \frac{1}{\alpha'}$, et $X_{ij} = 0$ pour $R < R\omega$

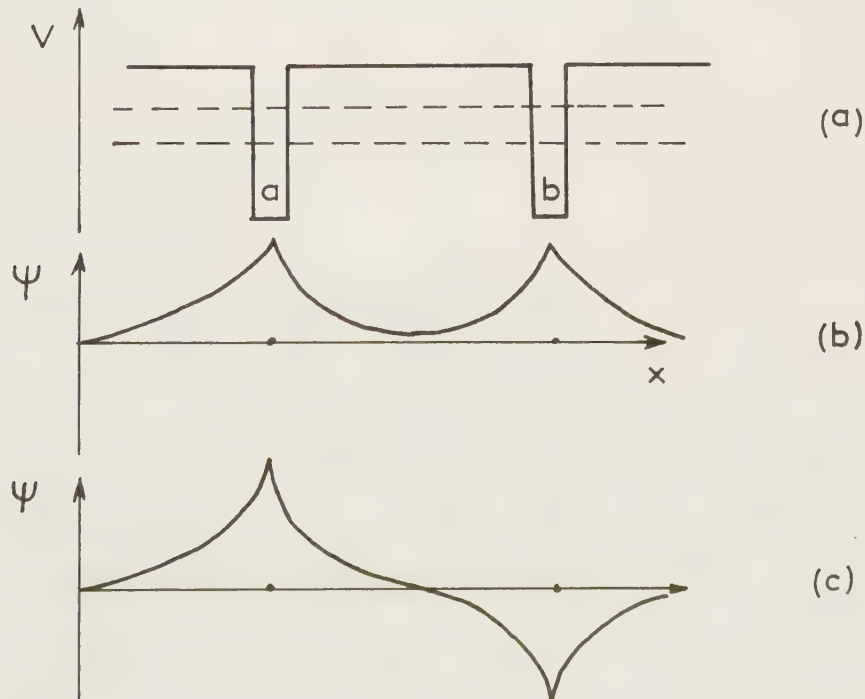


Fig. 13 Couplage entre les sites a et b

En appliquant la formule de KUBO-GREEWOOD on obtient pour :

$$\sigma_{(\omega)} \text{ produit par les paires de sites localisés } \{(a), (b)\}$$

$$\sigma_{(\omega)} \approx \omega^2 \left\{ \log \left[\frac{W}{\hbar\omega} \right] \right\}^4 \quad \dots\dots\dots 6$$

donc $\sigma_{(\omega)}$ est nul si $\omega = 0$.

Mott considère un ensemble de sites dans une bande interdite, disposés comme le site (a) c'est-à-dire dont la distance au bord des bandes U et L est supérieure à βJ . On constate que tant qu'un site quelconque (c) est dans un potentiel V_c tel que

$|V_A - V_c| \gg W \exp [-\alpha' R_{ac}]$, R_{ac} étant la distance de (a) à (c), l'état (a) reste localisé. Donc on va considérer seulement les sites voisins de (a) (spatialement) dont l'énergie par rapport à (a) diffère de $I' \approx W \exp [-\alpha' R_o]$ où R_o est la distance de (a) avec ses voisins les plus proches. Nous allons déterminer approximativement le nombre de telles configurations ainsi que leur influence sur $\sigma(o)$.

Le nombre de régions contenant n sites rassemblés spatialement et énergétiquement comme il est indiqué précédemment, est proportionnel à $N(\frac{I'}{V_o})^n$ où N est le nombre total de sites. Les différents sites dans un tel ensemble de n sites sont séparés en moyenne par la quantité $\frac{V_B}{n}$ où $V_o < V_B < J$. La conduction donnée par l'équation 4 est seulement possible si $n > V_B/\hbar\omega$. Donc le nombre de configurations de n atomes contribuant à la conduction $\sigma(\omega)$ sera plus petit que

$$N(\frac{I'}{V_o})^{V_B/\hbar\omega}$$

Si ω tend vers zéro, puisque $(\frac{I'}{V_o}) < 1$, la contribution des états localisés à la conduction s'annule. $\sigma(o) = 0$

Détermination de l'énergie critique.

Si le critère d'Anderson concernant la localisation des états est satisfait, cette localisation n'apparaît qu'au voisinage des bandes (Fig. 12). Ceci nous conduit à penser qu'au milieu des bandes les états sont "étendus" et que sur les bords les états sont localisés. Comme dans le modèle C.F.O., il existe une énergie critique séparant les états localisés des états étendus (Fig. 14).

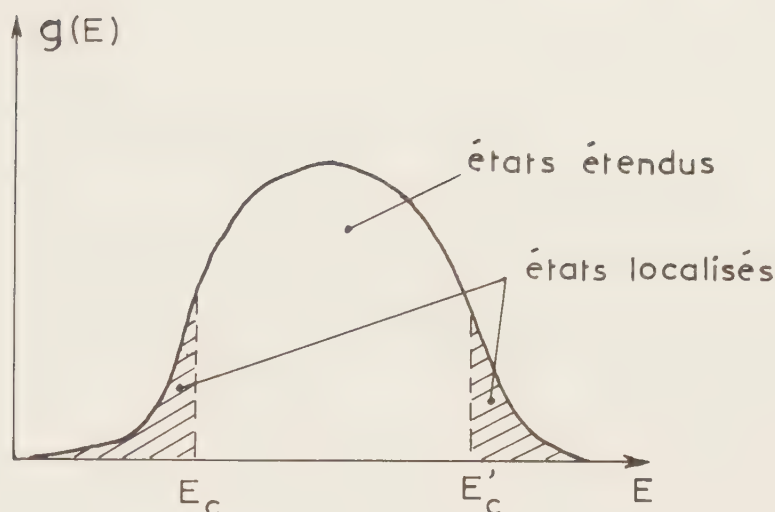


Fig.14. Détermination de l'énergie critique entre les états localisés et les états étendus.

Pour des échantillons contenant un grand nombre de sites N , $\sigma(E)$, d'après l'étude précédente, change brutalement de valeur en passant au voisinage de E_C . Dans la région conductrice de la bande les fonctions d'onde sont du type (a) et (b) de la figure 11 ; dans les régions isolantes de la bande les fonctions d'onde sont du type (c) et (d) de la même figure. La conductivité à $T = 0^\circ K$ saute de la valeur zéro pour $E < E_C$ ou $E > E'_C$ à la valeur $\sigma(0)$ donnée par l'équation (4). La valeur de a_E représente la distance moyenne de saut ; elle est donnée par la formule :

$$a_E = a_m + \frac{1}{\alpha} \log\left(\frac{V_C}{V'_0}\right)$$

où a_m est la distance entre les sites placés au milieu de la bande, V_C , la valeur de V_0 pour les sites en E_C et V'_0 la valeur critique de V_0 à partir de laquelle les sites deviennent localisés.

La densité des états au voisinage de E_C est voisine de :

$$g(E) (E = E_C) \approx \frac{1}{a_\epsilon^3 V_0}$$

Application aux semi-conducteurs amorphes.

La discussion ci-dessus, concerne principalement une bande d'énergie d'un métal désordonné. Nous appliquons cette théorie aux semi-conducteurs amorphes. De la même façon, le semi-conducteur amorphe contient des états localisés. Ceci impose encore l'existence des énergies critiques E_C et E_V au voisinage des bords de bandes (Fig. 15a et b).

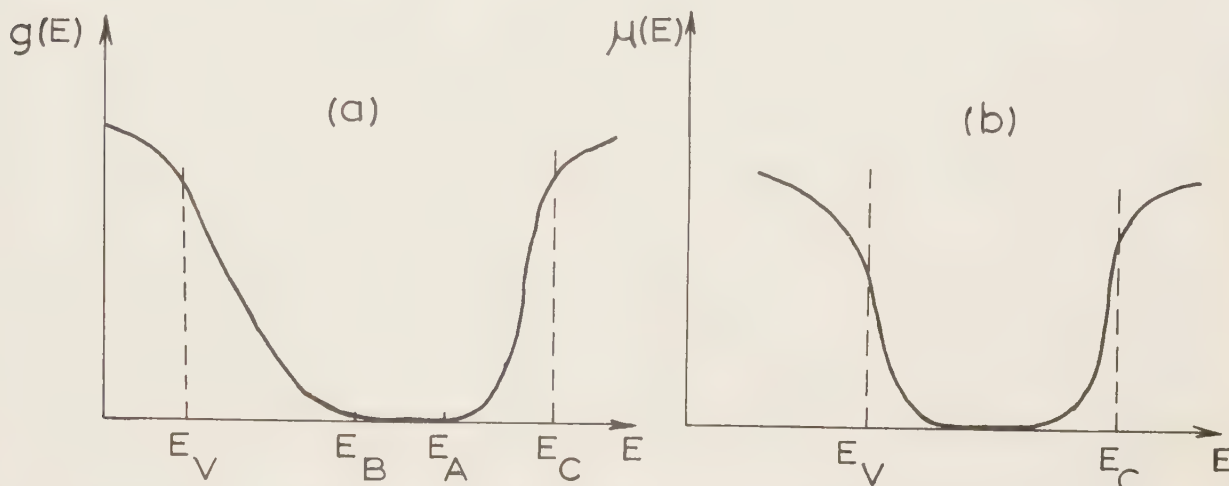


Fig.15. Configuration de la densité des états et de la mobilité dans un semi-conducteur amorphe.

A cause du changement de type de conduction $\mu(E)$ subit une discontinuité au voisinage de E_V et E_C . Remarquons que pour une température finie, $\mu(E)$ n'est pas nul dans les régions où s'étendent les états localisés car, dans ces conditions, la conduction se fait par sauts thermiquement activés. Si la température est suffisamment grande, la conduction suit une loi analogue à celle donnée pour les semi-conducteurs intrinsèques.

$$\sigma \approx \sigma_0 \exp \left[-E_g/kT \right]$$

$$\text{où } E_g = \frac{(E_C - E_V)}{2}$$

c- Théorie de Gubanov pour les semi-conducteurs amorphes.

Gubanov [29] suggère qu'un corps amorphe est constitué de mailles légèrement déformées les unes par rapport aux autres. Ceci impose que, sur un grand nombre de mailles de la structure, le déplacement des atomes du réseau amorphe par rapport à la position de ces atomes dans le même corps cristallisé devient important. Par contre, puisque la déformation de chaque maille est relativement faible,

on passe d'un site à un autre en déformant légèrement le réseau. Au potentiel périodique du réseau cristallin, on ajoute donc un terme indiquant cette perturbation. Gubanov montre que ces perturbations ne détruisent pas la nature de bande de la densité des états permis, en fonction de l'énergie mais provoquent un élargissement de ces bandes. Gubanov considère donc un désordre par déformation.

Considérons le cas d'une chaîne d'atomes à une dimension. Regardons une longue chaîne d'atomes répartis périodiquement ; pour rendre ce "cristal" amorphe au sens de Gubanov, on décale chaque atome les uns par rapport aux autres d'une quantité $a \varepsilon \gamma$. ε est une variable qui définit le taux de déformation, $\varepsilon \ll 1$. γ est une quantité caractérisant chaque déplacement relatif, a représente la dimension de la maille. La distance entre 2 atomes du corps amorphe est alors représentée par $a(1 + \varepsilon \gamma)$

Nous supposons qu'il n'y a ni dilatation, ni contraction de l'ensemble. Ceci impose que γ moyen soit nul. Nous allons supposer que γ est distribué suivant la loi de Gauss. La distance entre $N + 1$ atomes est donnée par $Na + y'$ où $y' = \varepsilon a \sum_{i=1}^N \gamma_i$. On montre que la racine carrée de la moyenne de y'^2 vaut

$$\sqrt{\overline{y'^2}} = \varepsilon a \sqrt{N}$$

Donc si $N > \frac{1}{\varepsilon^2}$, la probabilité de trouver le $(N + 1)$ ème atome, en n'importe quel point, dans un domaine supérieur à a , n'est pas nulle et l'ordre à grande distance est entièrement détruit pour une chaîne contenant G atomes,

$$\text{où } G \gg \frac{1}{\varepsilon^2}$$

A cause de la destruction de la stricte périodicité, les maxima et les minima de l'énergie potentielle $V(x)$ dans laquelle baignent les électrons, sont déplacés comme le sont les atomes. Ces déplacements sont proportionnels à ε . D'autre part, à cause de la distribution au hasard des déplacements des atomes, la profondeur des sites est modifiée de ΔV , et la modification est au premier ordre proportionnelle à ε . Il est prévisible que les modifications ΔV entraîneront moins de conséquences que le déplacement des extréma. A cause de la destruction de la périodicité du potentiel $V(x)$, pour une position quelconque x_1 , le potentiel change totalement si bien qu'un maximum peut être remplacé par un minimum et réciproquement.

Afin de conserver la périodicité des maxima et des minima de V , Gubanov dilate l'échelle des coordonnées de la même quantité que le réseau amorphe par rapport au réseau périodique. Nous introduisons alors une nouvelle coordonnée ζ telle que :

$$\frac{d\zeta}{dx} = \frac{1}{1 + \varepsilon\gamma}$$

Si on néglige les variations ΔV de la fonction de potentiel, $V(\zeta)$ est une fonction périodique. A cause des variations ΔV nous pouvons mettre $V(\zeta)$ sous la forme.

$$V(\zeta) = V_0(\zeta) + \varepsilon V'(\zeta) \text{ où } V_0(\zeta) \text{ est une fonction périodique.}$$

D'autre part il est raisonnable d'estimer que $\overline{V'}(\zeta) = 0$ c'est-à-dire que la moyenne $V'(\zeta)$ de la chaîne est nulle.

L'équation de Schrödinger pour des états stationnaires est, en coordonnées cartésiennes, de la forme :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + V(x)\psi = E\psi.$$

En utilisant les coordonnées ζ nous obtenons :

$$H\psi = E\psi \quad \dots\dots\dots 7$$

avec $H = H_0 + \varepsilon V' + \varepsilon W + \varepsilon^2 \omega + \dots$

$$\text{où } H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{d\zeta^2} + V_0(\zeta)$$

$$W = \frac{\hbar^2}{2m} \left(2\gamma \frac{d^2}{d\zeta^2} + \frac{d\gamma}{d\zeta} \cdot \frac{d}{d\zeta} \right) \text{ et } \omega = -\frac{3\hbar^2}{2m} \left(\gamma^2 \frac{d^2}{d\zeta^2} + \gamma \frac{d\gamma}{d\zeta} \cdot \frac{d}{d\zeta} \right)$$

Chaque valeur propre E_{nk}^0 correspondant à une fonction d'onde de Bloch, provient de l'équation $H_0\psi = E\psi$

avec $E = E_{nk}^0$ lorsque $\psi = \psi_{nk}^0 = \frac{U_{nk}}{\sqrt{G}} \exp [ik\zeta]$.

La solution du système perturbé représenté par 7 est une combinaison linéaire de $\psi_{nk}^0(\zeta)$

$$\phi(\zeta) = \sum_{n,k} C_{nk} \psi_{nk}^0(\zeta) \quad \dots\dots\dots 8$$

Ce problème se résout à l'aide de la théorie des perturbations. En utilisant les équations 7 et 8. On obtient

$$(E_{nk}^0 + \varepsilon V'_{nknk} + \varepsilon W_{nknk} + \varepsilon^2 \omega_{nknk} - E)C_{nk} + \sum_{n',k' \neq n,k} (\varepsilon V'_{nkn'k'} + \varepsilon W_{nkn'k'} + \varepsilon^2 \omega_{nkn'k'})C_{n'k'} = 0$$

$$\text{avec } \int_0^L |\psi_{nk}^0|^2 d\zeta = 1$$

On peut ainsi déterminer le spectre d'énergie de ce système. Dans un système à 3 dimensions, on procède de la même façon ; mais en plus des déformations en translation on doit, comme pour la mécanique des milieux continus, tenir compte des déformations par rotation. La matrice des déformations se met sous la forme.

$$g_{\alpha\alpha} = 1 + \varepsilon\gamma_{\alpha\alpha} ; \quad g_{(\alpha\beta)\beta \neq \alpha} = \varepsilon\gamma_{\alpha\beta} \quad \alpha, \beta = 1, 2, 3$$

RESULTATS.

Dans le cas d'un modèle à une dimension on constate que le désordre crée deux principaux effets : un élargissement ΔE de chaque bande d'énergie permise et une séparation floue entre les bandes permises et les bandes interdites ; E est de l'ordre de : $\Delta E = E_1 \varepsilon^{4/3}$ où E_1 est la largeur de la bande dans le système non perturbé.

Pour un modèle à trois dimensions on constate que les bandes ont leurs bords encore diffus mais l'élargissement des bandes est plus faible que dans le cas précédent.

$$\Delta E = E_1 \varepsilon^2$$

Dans le cas où le matériau est amorphe, les fonctions d'onde sont des combinaisons linéaires de fonctions de Bloch (Equation 8). Donc des états localisés peuvent exister puisqu'ils sont produits par des combinaisons appropriées des fonctions de Bloch. De tels états sont associés avec des puits de potentiel suffisamment profonds qui sont certainement produits par de forts déplacements des atomes dans un faible domaine. Pour un semi-conducteur covalent amorphe la densité de ces états est :

$$N = N_0 \phi \frac{\varepsilon \sqrt{z}}{2(2\pi)^{1/2}} \exp \left[- \frac{2}{\varepsilon^2 z \phi^2} \right]$$

où N_0 est le nombre de liaisons de valence par cm, z le nombre d'atomes voisins avec lesquels un atome est lié et ϕ une fonction représentant le degré de couplage des fonctions d'onde pour les états liés. Ces états sont des états accepteurs lorsque, d'une part ils proviennent de la bande de conduction et que d'autre part, ils se forment dans la bande interdite. Par contre, ils sont donneurs lorsqu'ils proviennent de la bande de valence. La localisation des niveaux considérée dans la théorie de Gubanov ne provient pas de niveaux d'impuretés, car elle apparaît dans un système d'atomes identiques. Il existe uniquement un désordre par déformation du réseau. Cette formation de niveaux localisés, est un peu semblable, quant à son origine, à

la création de niveaux de défauts par lacunes ou interstices de même type. Toutefois, comme on l'a vu, les niveaux des états relatifs aux défauts dans les semi-conducteurs cristallins ont une répartition discrète alors que les niveaux dus à la fluctuation du potentiel se répartissent d'une manière continue dans la bande interdite. En effet, on montre que plus les fluctuations d'énergie sont grandes, plus les niveaux des états localisés s'enfoncent profondément dans la bande d'énergie interdite. Si la dimension de ces fluctuations a une répartition gaussienne, les niveaux ont la même fonction de distribution et leur nombre diminue rapidement lorsqu'on s'enfonce dans la bande interdite.

Gubanov [29] étudie le comportement des niveaux d'impuretés dans les substances amorphes. Pour cela nous supposons que les atomes d'impuretés interstitiels ou de substitution sont approximativement dans les mêmes positions que dans un cristal, mais qu'il se produit un réarrangement considérable des atomes du voisinage par rapport à la position dans le cristal. A cause de l'absence d'ordre strict dans la distribution des atomes, le déplacement des atomes au voisinage d'un défaut est considérablement plus grand, dans un corps amorphe, qu'il ne l'est dans un cristal.

Dans un cristal le réseau est déformé élastiquement près du défaut mais dans une substance amorphe la déformation est analogue à une déformation plastique. Ces hypothèses s'appliquent aussi bien aux atomes interstitiels ou de substitution, qu'aux sites vacants.

En utilisant la méthode de la masse effective pour déterminer les niveaux des atomes d'hydrogène, dans un semi-conducteur, Reiss [52] suppose qu'un atome dans un interstice peut être remplacé par une cavité sphérique dans un diélectrique homogène, la cavité entourant le noyau de l'atome. Le potentiel dans le voisinage de la cavité est alors :

$$U = \frac{e}{4\pi\epsilon_0 r} - \frac{e}{a4\pi} \left(\frac{1}{\epsilon_0} - \frac{1}{\epsilon} \right) \quad \text{si } (r < a)$$

$$U = \frac{e}{4\pi\epsilon r} \quad \text{si } (r > a).$$

ϵ est la permittivité du milieu, a le rayon de la cavité déterminé par les dimensions de l'interstice.

On montre que lorsque a augmente la profondeur du niveau $|E|$ croît comme ϵ^2 . Il se produit une élévation brutale du niveau quand a dépasse r_s , r_g étant le rayon de l'orbite de valence d'un atome dans une cavité.

Par exemple les atomes d'hydrogène dans le germanium sont tels que $a > r_s$, les niveaux des impuretés sont profondément enfoncés et ils n'agissent pas comme donneurs. Par contre pour des atomes de lithium dans du germanium, $a < r_s$, les niveaux d'impuretés sont remontés par rapport aux précédents et ils deviennent donneurs.

Le déplacement des atomes voisins de l'impureté peut être représenté dans ce modèle par une variation de la dimension des cavités. Dans un cristal, le rayon de la cavité est déterminé en première approximation par les dimensions des sites naturels. Pour une substance amorphe le rayon de la cavité est déterminé par les dimensions de l'atome d'impureté, car les atomes du voisinage peuvent être déplacés quasi indépendamment les uns des autres. Ceci entraîne qu'une cavité dans un corps amorphe est toujours beaucoup plus grande que dans un corps cristallisé. Des atomes de toute taille peuvent devenir atomes interstitiels. L'atome d'impureté interstitiel a donc un niveau d'énergie profondément enfoncé dans la bande interdite d'un semi-conducteur amorphe et la profondeur est fonction de la dimension de la cavité formée par les atomes environnants. Dans un semi-conducteur amorphe, la répartition des niveaux des sites d'impuretés interstitielles est donc continue à la différence, là encore, d'un corps cristallisé.

De la même façon, si un site est vacant, l'énergie de répulsion au voisinage de ce site est plus faible que près des autres sites occupés ; donc il correspond à un puits de potentiel pour un électron de la bande de conduction et agit comme accepteur dont les niveaux se répartissent sous la bande de conduction. Dans un semi-conducteur cristallisé, ce site est parfaitement situé dans la bande interdite. Dans un semi-conducteur amorphe, le réarrangement des atomes autour du site tend à le combler donc à réduire la profondeur du puits de potentiel de sorte que les niveaux accepteurs montent.

Gubanov conclue comme suit :

La probabilité pour qu'une impureté occupe un site interstitiel dans un semi-conducteur amorphe est beaucoup plus élevée que dans un cristal à cause du réarrangement possible des atomes au voisinage de l'impureté. Les niveaux accepteurs s'approchent du bas de la bande libre. Les niveaux donneurs se concentrent au voisinage de la bande de valence.

Nous avons vu que la fluctuation de potentiel crée des niveaux localisés qui peuvent capturer des électrons et des trous et donc neutraliser les donneurs et les accepteurs.

Pour ces deux raisons, il semble qu'un semi-conducteur amorphe présente une conductivité de type intrinsèque.

d- Conclusion concernant la comparaison des résultats obtenus à l'aide de ces trois théories.

Bien que les hypothèses de départ exprimant le désordre dans un semi-conducteur soient différentes dans les trois théories, les conséquences sont semblables. Dans le modèle C.F.O. on considère un désordre dans la composition d'un alliage binaire. Mott définit un désordre d'après le modèle d'Anderson dans lequel des puits de potentiel de profondeur différentes sont régulièrement disposés. Enfin Gubanov élabore sa théorie en considérant un désordre structural.

Ces trois modèles se traduisent par des fluctuations de potentiel et les conséquences identiques sont les suivantes :

- Les bandes d'énergie de conduction et de valence existant dans le corps cristallisé se retrouvent dans le corps amorphe.

- Il y a dans tous les cas formation de "queues de bande" de part et d'autre de chaque bande.

- Pour un semi-conducteur amorphe, ces "queues de bande" représentent une distribution d'états localisés qui s'enfoncent en décroissant dans la bande interdite.

- Le nombre d'états localisés, c'est-à-dire le nombre de sites donneurs ou accepteurs est très important : 10^{18} à $10^{20}/\text{cm}^3\text{eV}$.

4 - Conséquences des modèles de bandes d'énergie des états permis pour le monoxyde de silicium en couche mince.

- Le monoxyde de silicium est supposé posséder un désordre de structure et un désordre de composition, chaque désordre contribuant à la formation d'états localisés. L'adjonction d'impuretés métalliques accroît ces désordres. Ces impuretés sont considérées comme des impuretés interstitielles.

L'absence d'une grande densité d'états localisés dans la bande interdite d'un semi-conducteur cristallisé a pour conséquence de rendre aisé le déplacement du niveau de Fermi qui peut aller de la bande de valence à la bande de conduction. Par contre, dans un semi-conducteur amorphe, il est toujours proche du centre de la bande interdite [43].

Les contacts électriques entre un semi-conducteur amorphe et un métal sont en général [43, 44, 53] de faible résistance. Ils ne présentent pas de barrière de Schottky apparente caractéristique des jonctions métal-semi-conducteur cristallisé. La figure 16 représente une barrière de Schottky entre un métal et un semi-conducteur de type n.

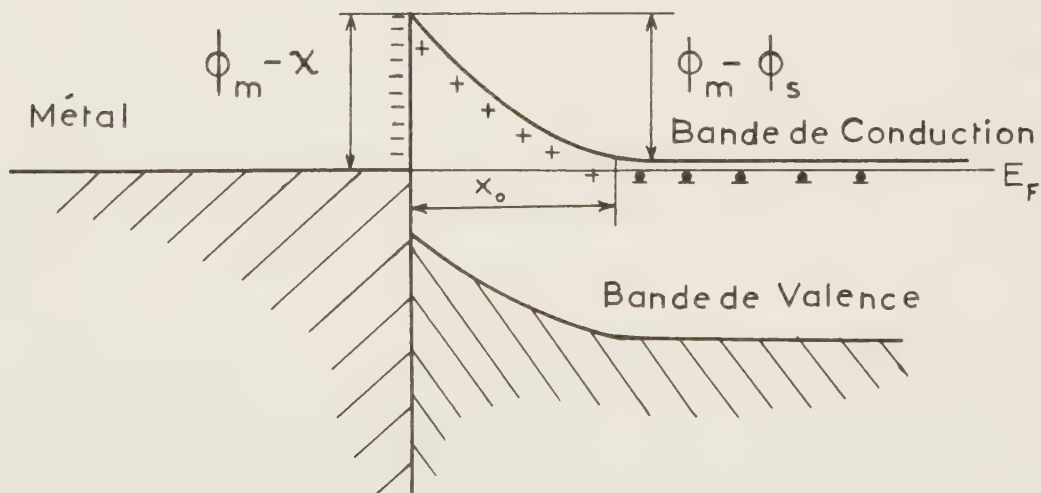


Fig. 16; Couche de Schottky entre un métal et un semi-conducteur de type n cristallisé.

ϕ_m est la fonction de travail pour le métal, χ l'affinité électronique du semi-conducteur et ϕ_s la fonction de travail effective du semi-conducteur. Afin d'égaliser les niveaux de Fermi dans le métal et le semi-conducteur, les charges des sites du voisinage de la jonction dans le semi-conducteur s'accumulent à la surface du métal. La largeur de la barrière x_0 est :

$$x_0 = \left[\frac{2(\phi_m - \phi_s)\epsilon}{n_d e^2} \right]^{1/2}$$

où n_d est la densité volumique de sites et ϵ la permittivité du semi-conducteur. Si nous faisons un raisonnement analogue pour la jonction métal-semi-conducteur amorphe nous trouvons longueur d'écran L

$$L = \left[\frac{\epsilon}{e^2 g(E_F)} \right]^{1/2}$$

où $g(E_F)$ est la densité volumique de charge par électron volt au voisinage de E_F . Si nous estimons $g(E_F) \approx 10^{19} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-3}$ la longueur d'écran est voisine de $30 \text{ \AA}$ et les charges peuvent traverser aisément une telle barrière par effet tunnel. Le contact électrique est alors faiblement résistant et ohmique. A la lueur des expériences réalisées sur le monoxyde de silicium amorphe il est admis[53] que la barrière de Schottky n'a aucun effet sur la conductivité.

La conduction que nous allons observer dans SiO est donc régie par la mobilité des porteurs dans la masse du semi-conducteur [1, 54, 55, 56, 57, 58] et non par les courants d'injection au niveau des contacts avec les électrodes métalliques. Dans nos expériences, il sera intéressant de vérifier cette hypothèse : la résistivité du matériau et la mobilité des porteurs ne sont définissables que dans ces conditions. En d'autres termes les phénomènes de conduction observés sont propres à SiO et ne dépendent pas des contacts.

Afin d'approfondir la structure de bande et les mécanismes de conduction dans SiO , de nombreux chercheurs ont étudié [1, 2, 54 58] le comportement des structures métal/ SiO /métal en couches minces déposées sous vide. Des mesures de conductivité ont été réalisées en fonction de la température et du champ électrique appliqué en courant continu puis en courant alternatif. D'autres précisions ont été apportées grâce à la photoconductivité et à l'évolution des courants

thermiquement stimulés. Nous allons voir comment les impuretés métalliques modifient ces résultats en créant, par exemple de nouveaux sites localisés décrits par les trois théories sur les semi-conducteurs amorphes envisagées dans ce chapitre. Nous définirons ainsi avec plus de précision ou de certitude, un modèle expliquant les mécanismes de conduction dans SiO.

D'autre part, l'adjonction d'impuretés métalliques en grande quantité conduit à la formation de cermets utilisés en couches minces comme résistances électriques [2, 14] . Lorsque la matière isolante est du monoxyde de silicium, il se forme des îlots métalliques. Il se peut que le déplacement des charges entre ces îlots métalliques ressemble à celui de SiO dopé avec les mêmes impuretés métalliques. Nous donnerons alors une explication concernant la conduction entre ces îlots.

IV - EXPERIMENTATION ET RESULTATS.

1 - Réalisation des échantillons.

a) Dispositif de pompage.

Tous les échantillons sont réalisés par évaporation thermique sous vide. L'appareillage utilisé est entièrement métallique mis à part la cloche, les voyants cathodiques et la jauge qui sont en verre. La pompe mécanique à palettes est reliée par l'intermédiaire de la réserve à vide à une pompe à diffusion d'huile. Pour empêcher la contamination de l'enceinte par des vapeurs d'huile provenant de la pompe à diffusion, un piège à azote liquide est inséré entre la pompe à diffusion et la cloche.

Un manchon de pyrex (Fig.17) de diamètre 500mm est inséré entre deux platines en acier inox par l'intermédiaire de joints toriques en viton.

Le vide ainsi atteint mesuré à l'aide d'une jauge de Penning est avant les évaporations de l'ordre de 10^{-6} mm de mercure.

b) Matériaux évaporés.

Le monoxyde de silicium de pureté 4N est fourni par les laboratoires Kochlight. Il se présente sous forme de pierres spongieuses, que nous réduisons en une poudre de 300 mesh afin de la mélanger finement avec des poudres métalliques.

Les poudres métalliques qui forment les impuretés ont les puretés et les finesses suivantes :

	Pureté	Finesse	Fournisseurs
Pt	99,99	100	Caplain Saint André
Cr	99,50	200	Koch Light
Au	99,99	200	Caplain Saint André.

On mélange les poudres intimement pendant plusieurs jours dans un tube de pyrex scellé. La différence de grosseur des grains entre la poudre métallique et la poudre SiO évite une décantation des poudres due à leur différence de densité. La concentration initiale en impuretés métalliques dans SiO varie de 0 à 8% molaire avant l'évaporation.

c) Dispositif d'évaporation.

On évapore généralement le monoxyde de silicium [17, 54, 55, 56, 57] dans un creuset de tantale dont le principe a été imaginé par Drumheller. C'est un boîtier contenant des chicanes qui empêchent les morceaux de SiO de sortir par caléfaction.

Nous avons préféré la méthode "flash" [4] pour éviter l'inhomogénéité des couches obtenues due à d'importantes inégalités de tension de vapeur entre le monoxyde de silicium et les impuretés métalliques. Un distributeur en acier inox (Fig. 17) à vis d'Archimède actionné par un moteur électrique à variateur de vitesse, alimente de façon continue un creuset de tungstène en poudre. La poudre est guidée à l'aide d'un entonnoir vibrant en tantale.

Pour la réalisation des électrodes d'aluminium nous évaporons un fil d'aluminium pur dans un creuset d'oxyde de béryllium chauffé par un filament de tungstène. (Fig. 17).

d) Mode opératoire.

Les évaporations sont effectuées sous un vide de 10^{-6} torr. Les supports des couches, généralement des lames porte-objets de microscope, sont tout d'abord dégraissés dans un mélange sulfochromique puis rincés à l'eau distillée et enfin séchés au trichloréthylène. Les lames sont fixées par un montage "au plafond" sur une plaque chauffante en acier inox. Un cache à glissière permet la réalisation sous le même vide des structures représentées sur la figure 18. Les supports sont maintenus à une température de 300°C pendant les évaporations. Dans ces conditions on obtient une parfaite adhésion des différentes couches entre elles et avec le support.

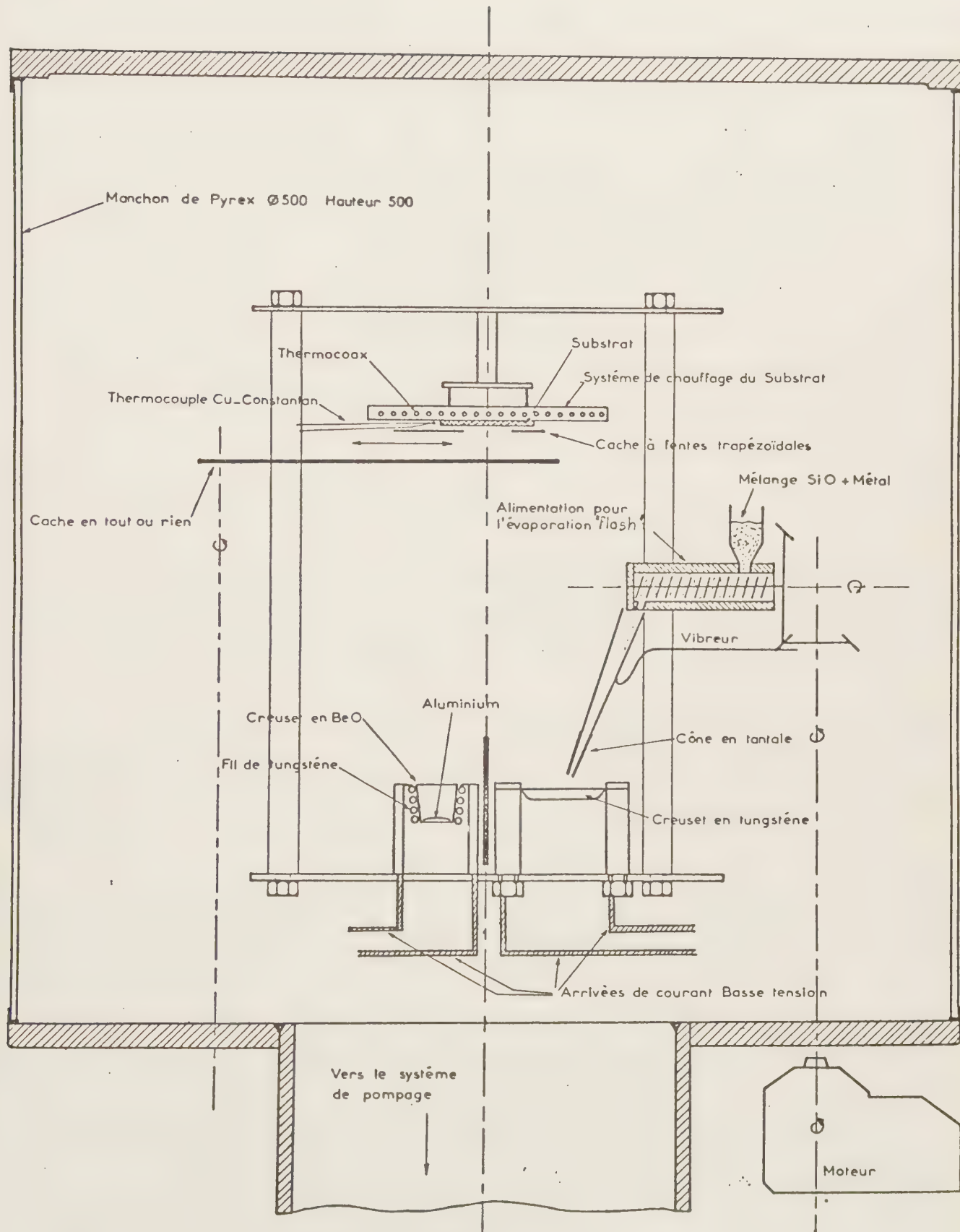


Fig. 17 Evaporateur (schéma de l'installation)

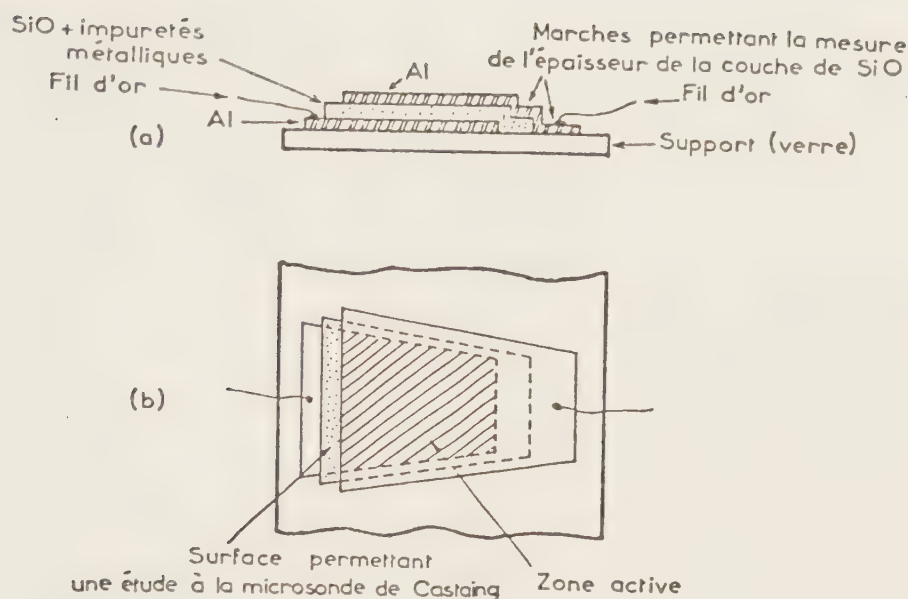


Figure 18. Structure Al / SiO / Al

Les électrodes ont des épaisseurs de l'ordre de $3000 \text{ \AA}$. Pour les expériences de photostimulation et de photoconduction, l'épaisseur de la contre électrode est de quelques centaines d'Angströms ce qui rend la couche semi-transparente.

La couche de monoxyde de silicium est évaporée de façon continue à la vitesse moyenne de $12 \text{ \AA/s}$. L'épaisseur des couches s'étale de $6000 \text{ \AA}$ à 3μ . Elle est mesurée à l'aide d'un interféromètre à ondes multiples (Varian). La surface active de la couche (zone hachurée de la figure 18 (b)) est environ de 65mm^2 .

Les contacts électriques entre les appareils de mesure et les électrodes sont assurés grâce à des fils d'or très souples soudés aux électrodes avec de la peinture d'argent.

Pour s'assurer de la bonne reproductibilité des résultats nous évaporons cinq structures semblables sur le même support, simultanément.

e- Détermination de la concentration en impuretés métalliques.

La concentration en impuretés métalliques sur chaque couche mince est déterminée à l'aide d'une microsonde électronique de Castaing après l'étude électrique.

La partie pointillée de la couche (Fig. 18 b) est recouverte d'un mince film conducteur en carbone déposé sous vide pour l'observation à la microsonde. Nous constatons (Fig. 19) que la proportion d'impuretés en tout point du film d'un échantillon dans un volume de l'ordre de $1\mu^3$ est constante.

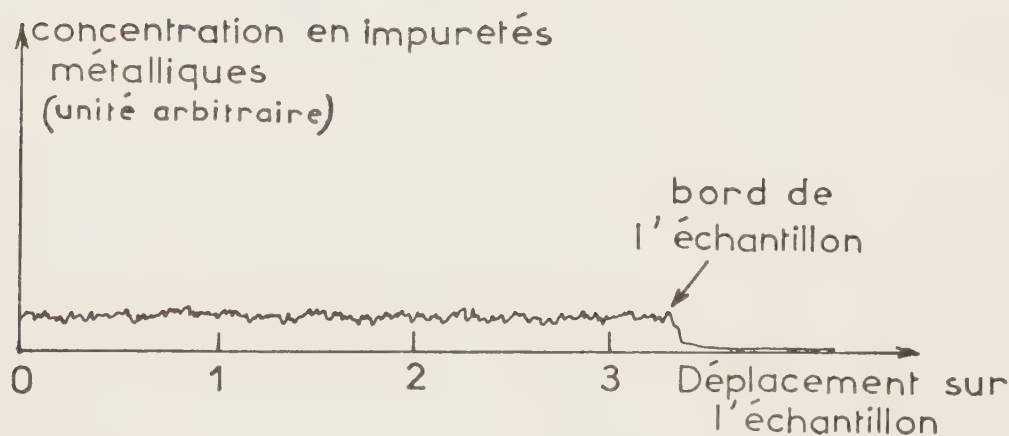


Fig. 19. Evolution de la concentration en impuretés sur la surface des échantillons.

Les corrections des effets dus au numéro atomique, à l'absorption du rayonnement et à la fluorescence ont été apportés. La mesure à la microsonde nécessitant une épaisseur d'au moins 1μ , la concentration en impuretés n'a pu être déterminée que sur des couches satisfaisant à cette exigence.

2 - Etude des structures en courant continu.

Les mesures sont réalisées soit dans le cryostat de la figure 20, pour des températures allant de 78°K à la température ordinaire, soit sous vide sur la plaque chauffante de l'évaporateur (Fig. 17) de 300°K à 550°K . Pour les mesures aux basses températures l'échantillon est fixé avec de la peinture d'argent sur la queue à section carrée du cryostat pour améliorer le contact thermique. De même pour les

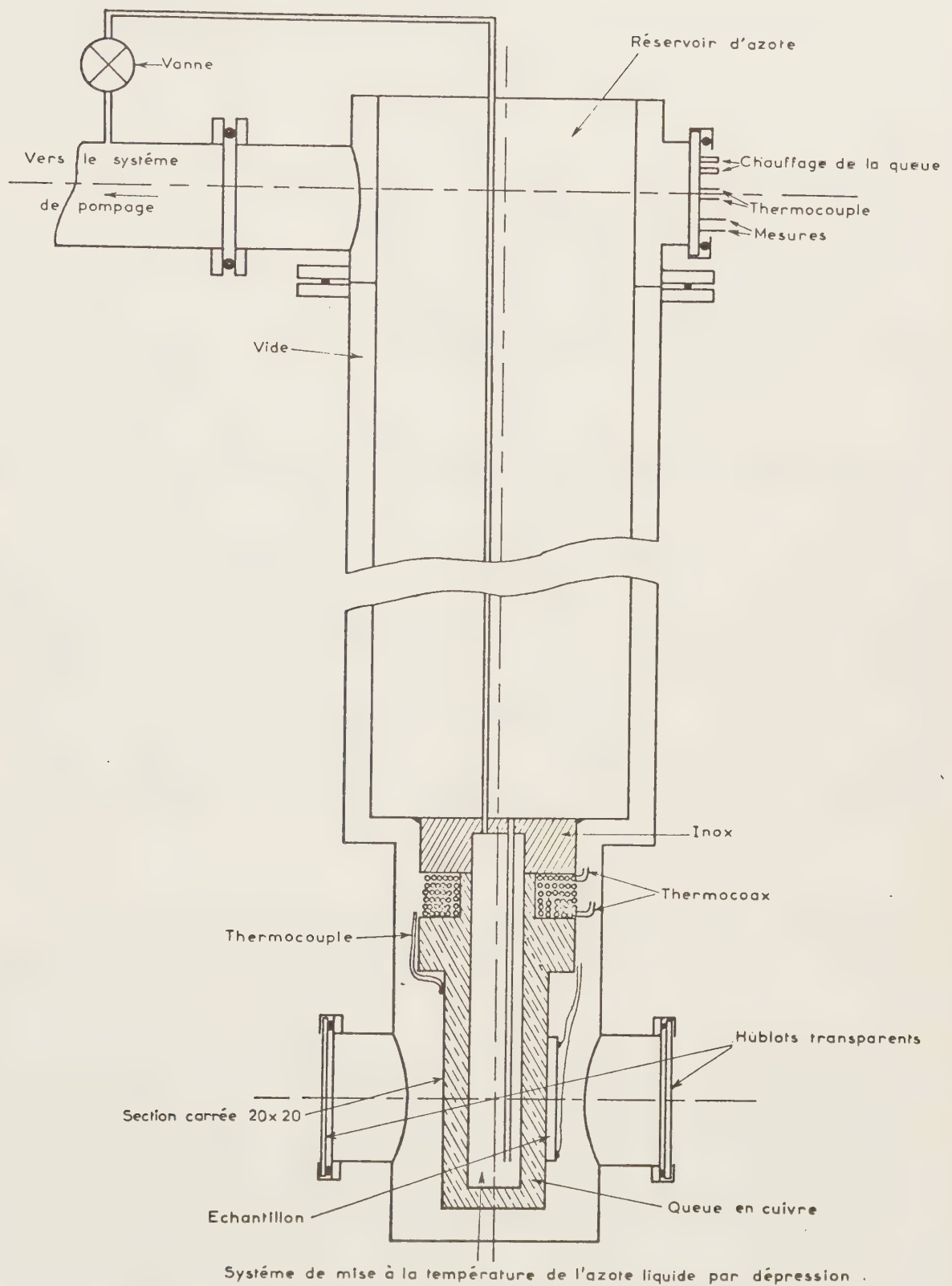


Fig. 20 Cryostat pour mesures électriques et l'effet de photoconduction à basse température.

mesures à haute température l'échantillon est maintenu à l'aide de la peinture d'argent sur un support en cuivre qui est en contact thermique avec la plaque chauffante.

La mesure de la résistance est différente selon la température. A température élevée on effectue la mesure par la méthode voltmètre-ampèremètre en utilisant une alimentation stabilisée. A basse température, on utilise un pont d'impédance (Fig. 21) avec une alimentation stabilisée très basse fréquence. Les signaux produits sont des créneaux ; après amplification on équilibre le pont à l'aide d'un oscilloscope.

a) Influence de la concentration en impuretés métalliques sur la résistivité.

Comme nous le verrons plus loin pour un champ électrique inférieur à 10^5V/m , la tension en fonction de l'intensité reste linéaire. La conduction suit la loi d'ohm, quelle que soit la concentration en impuretés métalliques, à la température ordinaire. La figure 22 représente la résistivité à 293°K [59] en fonction de la concentration en impuretés métalliques dans le domaine de la loi d'ohm. Tant que le nombre d'impuretés reste inférieur à $10^{19} \text{atomes/cm}^3$, la résistivité des couches est peu perturbée contrairement à celles des semi-conducteurs cristallisés qui est considérablement modifiée par l'adjonction d'un nombre beaucoup plus faible d'impuretés.

Sur la figure 22, la nature des impuretés métalliques ne paraît pas intervenir. Seule, la densité de ces impuretés agit sur la résistivité lorsqu'elle dépasse $10^{19} \text{atomes/cm}^3$.

Par ailleurs pour examiner l'influence éventuelle des électrodes, nous avons effectué des mesures dans les deux sens, transversal et longitudinal, sur les mêmes échantillons conçus à cet effet et représentés dans la figure 23. Les mesures transversales se font entre les électrodes A et B et les mesures longitudinales entre les électrodes A et C.

Les résistances étudiées correspondent à des résistivités inférieures à $10^8 \Omega\text{cm}$. Le tableau I montre quelques exemples de mesures.

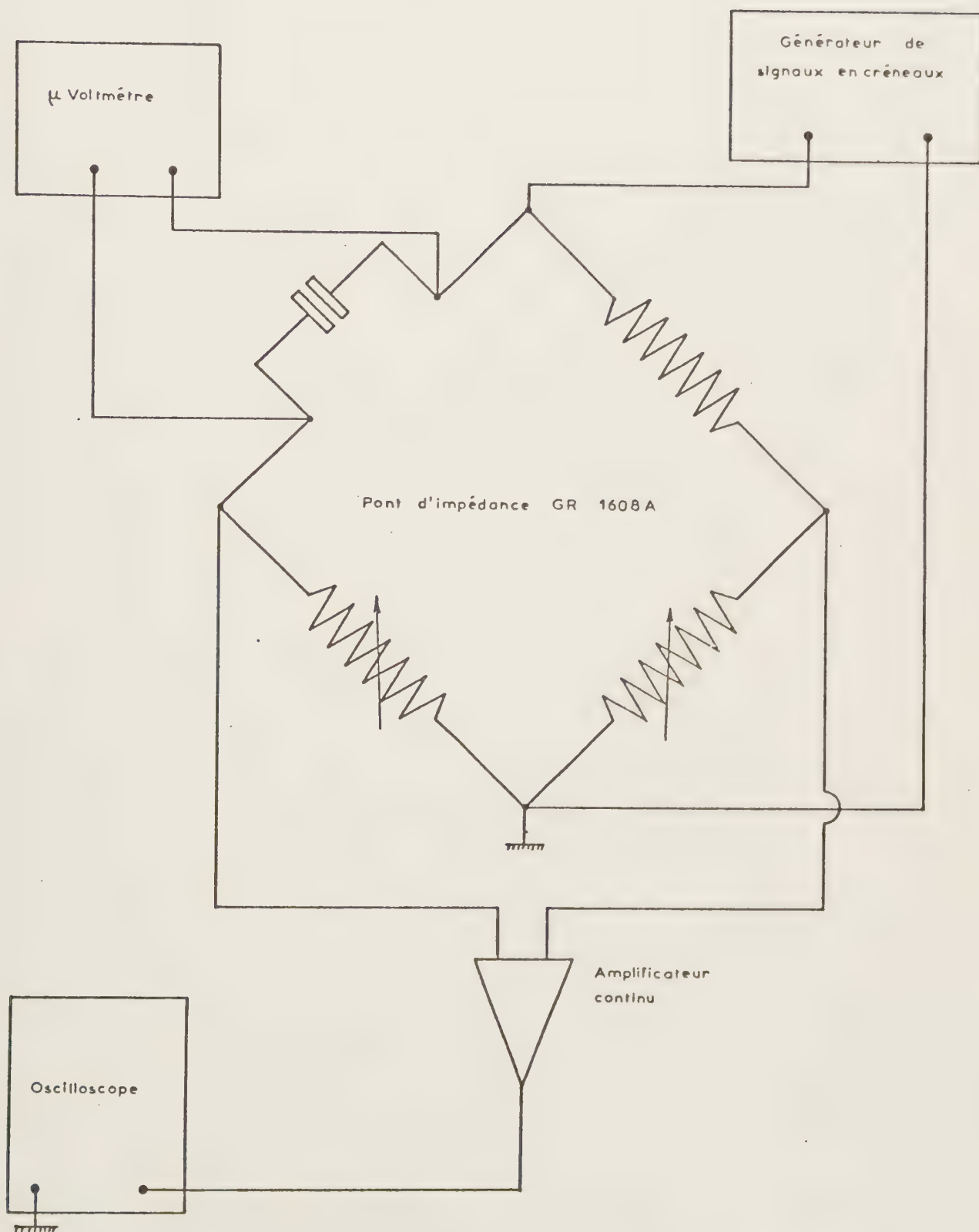


Fig.21 Mesure de la résistance de l'échantillon en courant continu

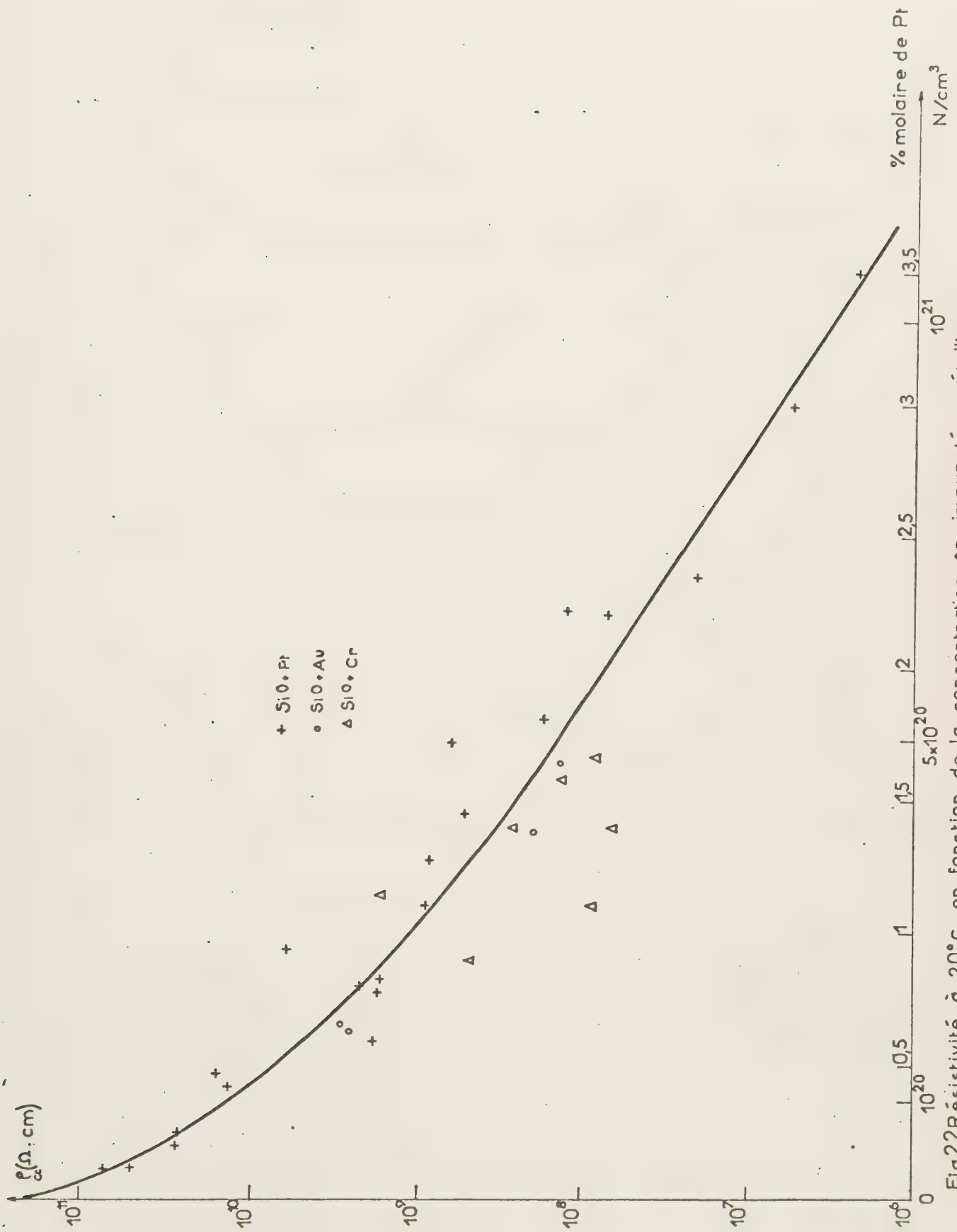


Fig22 Résistivité à 20°C en fonction de la concentration en impuretés métalliques

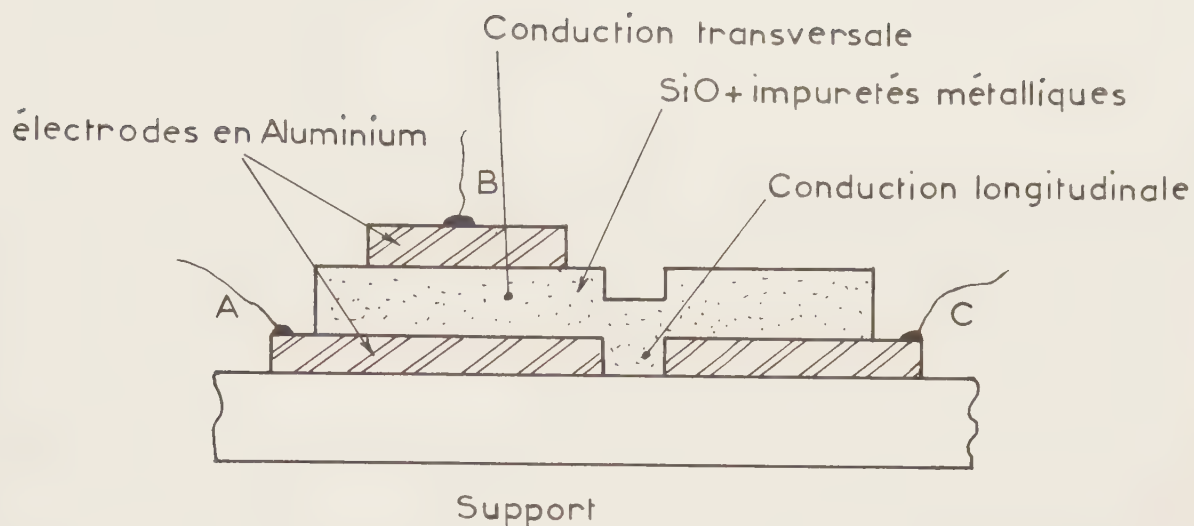


Fig.23. Echantillon type permettant de comparer la conduction longitudinale ou transversale.

	Résistivité transversale 293°K	Résistivité longitudinale 293°K
Echantillon I	$5,34 \cdot 10^5 \Omega \text{cm}$	$6,3 \cdot 10^5 \Omega \text{cm}$
Echantillon II	$1,4 \cdot 10^7 \Omega \text{cm}$	$8,85 \cdot 10^6 \Omega \text{cm}$
Echantillon III	$2,34 \cdot 10^7 \Omega \text{cm}$	$6,65 \cdot 10^7 \Omega \text{cm}$

TABEAU I.

Ces résultats tendent à prouver que les résistivités longitudinale et transversale des échantillons sont les mêmes. Ceci permet de vérifier que les électrodes ne contrôlent pratiquement pas l'injection du courant. On s'assure également ainsi de la bonne répartition des impuretés dans la couche qui, à cause du mode de fabrication risque d'évoluer avec l'épaisseur.

Dans certaines structures, nous avons remplacé l'électrode supérieure par une contre-électrode en argent ou en or, le sens de passage du courant ne modifie en aucune façon la résistivité. Cette symétrie dans la conduction doit s'interpréter également comme provenant du fait que la mobilité des porteurs est imposée par l'intérieur du matériau.

b) Influence de la température.

L'évolution de la résistivité en fonction de la température est pour tous les échantillons, semblable à celle représentée sur la figure 24. Un résultat identique a été observé pour SiO [54]. Aux basses températures, et lorsque la concentration en impuretés métalliques est nulle ou faible, nous devons attendre plusieurs minutes avant que le régime transitoire ne se dissipe. Ce régime transitoire est dû à la polarisation de charges que nous étudierons par la suite.

Dans le domaine de la loi d'ohm, et au voisinage d'une température T, la résistivité suit la loi : $\rho_{cc} = \rho_0 \exp \frac{\phi}{kT}$ 9

où ϕ est une énergie d'activation. Sur la figure 24, la concavité des courbes étant tournée vers le bas, la valeur de ϕ diminue lorsque la température diminue. Il est toutefois possible de comparer l'énergie d'activation ϕ pour divers échantillons au voisinage de la température ordinaire. Pour les températures supérieures à 293°K la valeur de ϕ est peu différente de celle correspondant à 293°K. Par contre, elle décroît lorsque la température diminue.

La figure 25 représente la variation de l'énergie d'activation à 293°K en fonction de la résistivité, cette dernière pouvant être convertie en concentration métallique à l'aide de la figure 22. On voit que ϕ croît avec ρ . Les points expérimentaux sont proches de la droite obtenue par la méthode des moindres carrés. Nous avons trouvé pour SiO pur $\phi_{293^\circ K} = 0,45 \pm 0,02$ eV. Les résultats trouvés par les autres chercheurs varient suivant les conditions d'évaporation de 0,4 eV [57] à 0,56 eV [54] pour SiO.

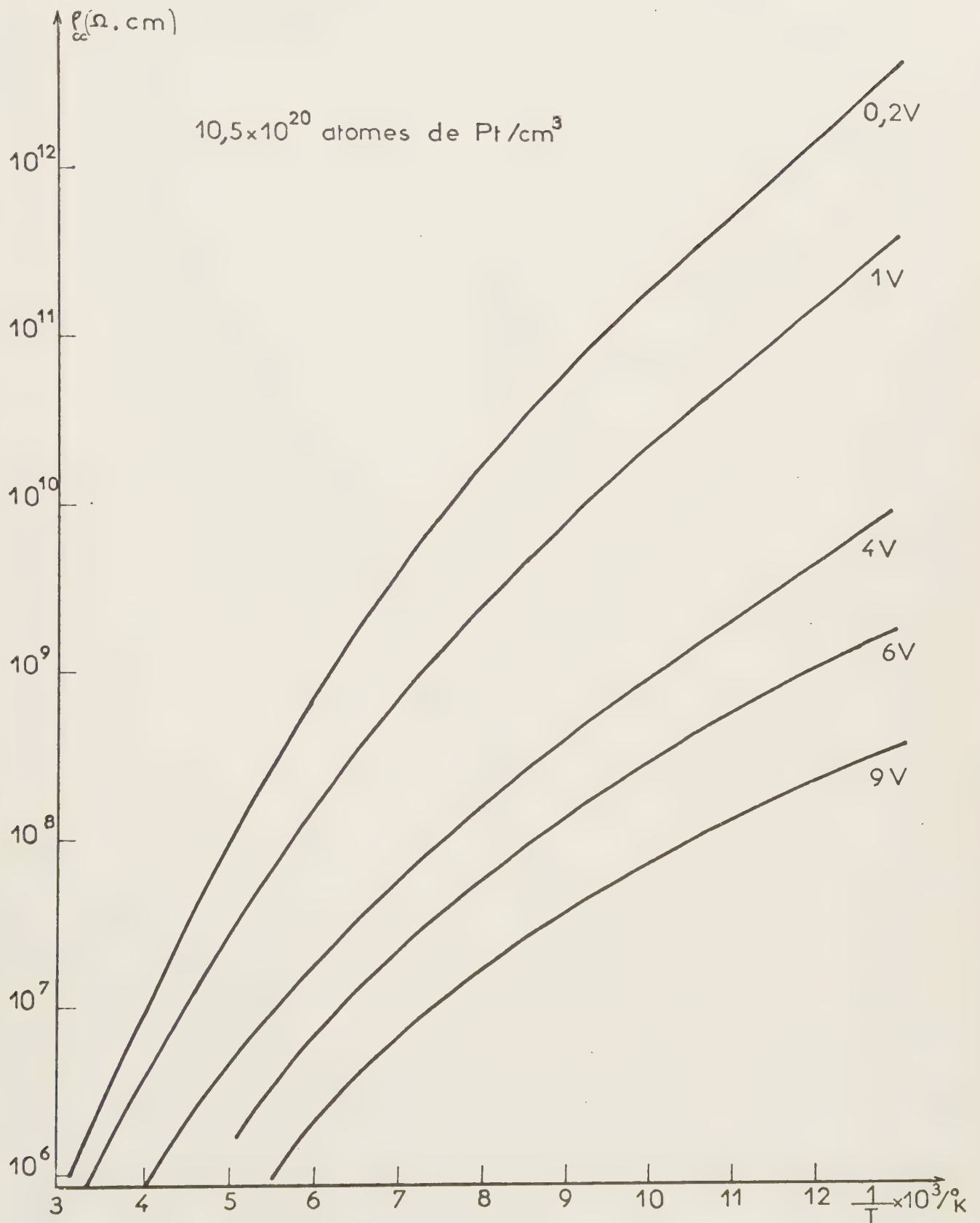
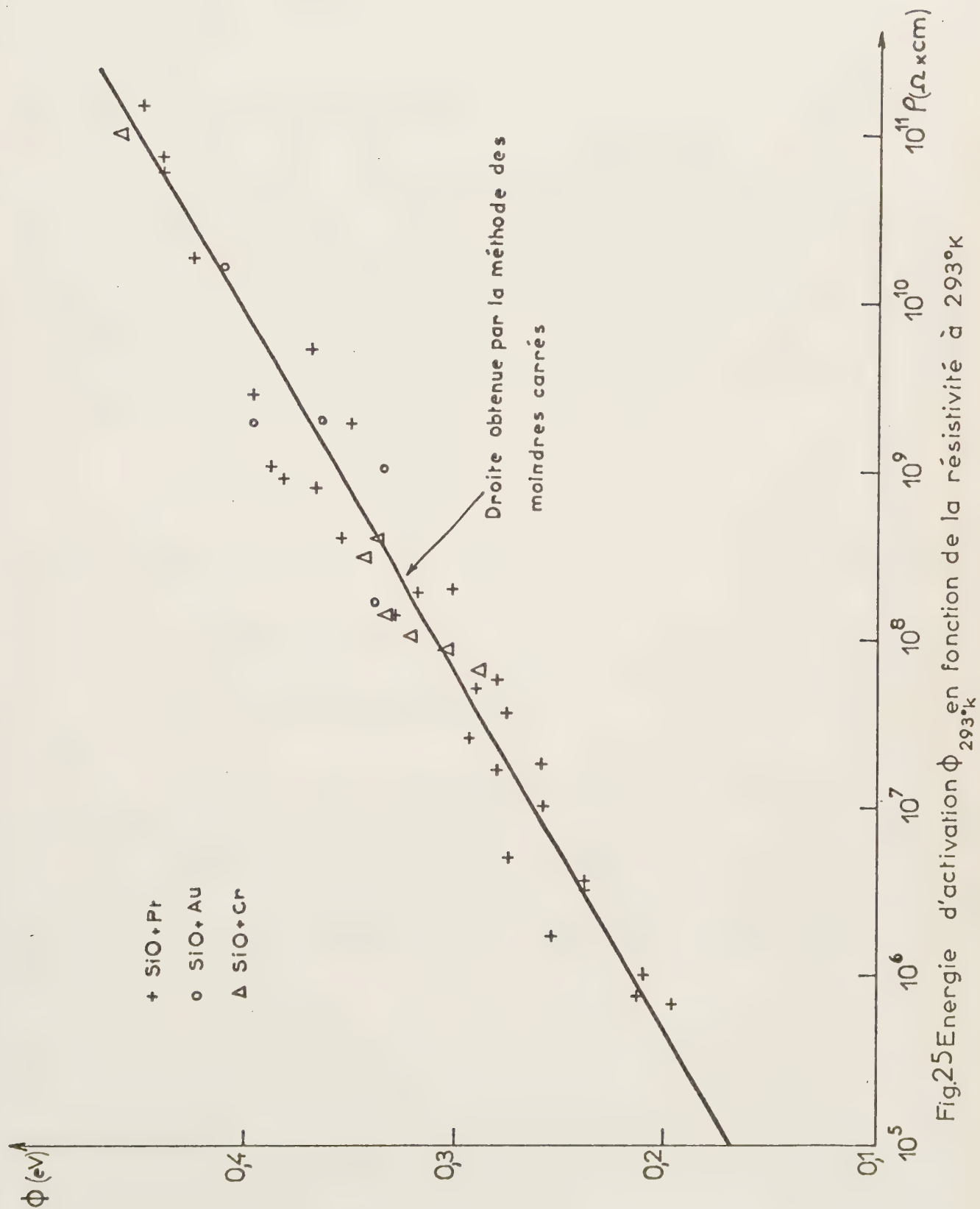


Fig.24. Résistivité en fonction de $\frac{1}{T}$ pour diverses tensions appliquées



c) Influence de la tension appliquée.

La figure 26 représente la résistivité en fonction du champ électrique pour différentes températures. On constate que la conductivité est ohmique pour les champs inférieurs à 10^5 V/m (couche a). Au delà de cette valeur la résistivité dépend du champ électrique. Le même phénomène se produit également pour SiO pur, plusieurs auteurs, Hartmann [60], Hirose et Wada [1], Stuart [57], Servini et Jonscher [58] et Timson [55] suggèrent que l'évolution de l'intensité en fonction du champ électrique appliqué E est de la forme :

$$I_{cc} = I_0 \exp \left[\frac{\beta E^{1/2} - \phi}{kT} \right] \quad \text{..... 10}$$

où I_0 et β sont des constantes ϕ la valeur de l'énergie d'activation précédemment calculée.

D'autres auteurs Johansen [54] et Simmons [61] adoptent la formule

$$\rho_{cc} = \rho_0 \exp \left[\frac{-\beta E^{1/2} + \phi}{kT} \right] \quad \text{..... 11}$$

En accord avec ces deux derniers auteurs nous avons trouvé, lorsque le champ électrique est suffisamment intense, une loi se rapprochant de l'équation 11 [62]. Les résultats sont donnés pour un échantillon quelconque (Fig. 26).

Nos expériences indiquent que la valeur de β est peu sensible à la température (Tableau II). Elle est indépendante de la concentration et de la nature des impuretés métalliques.

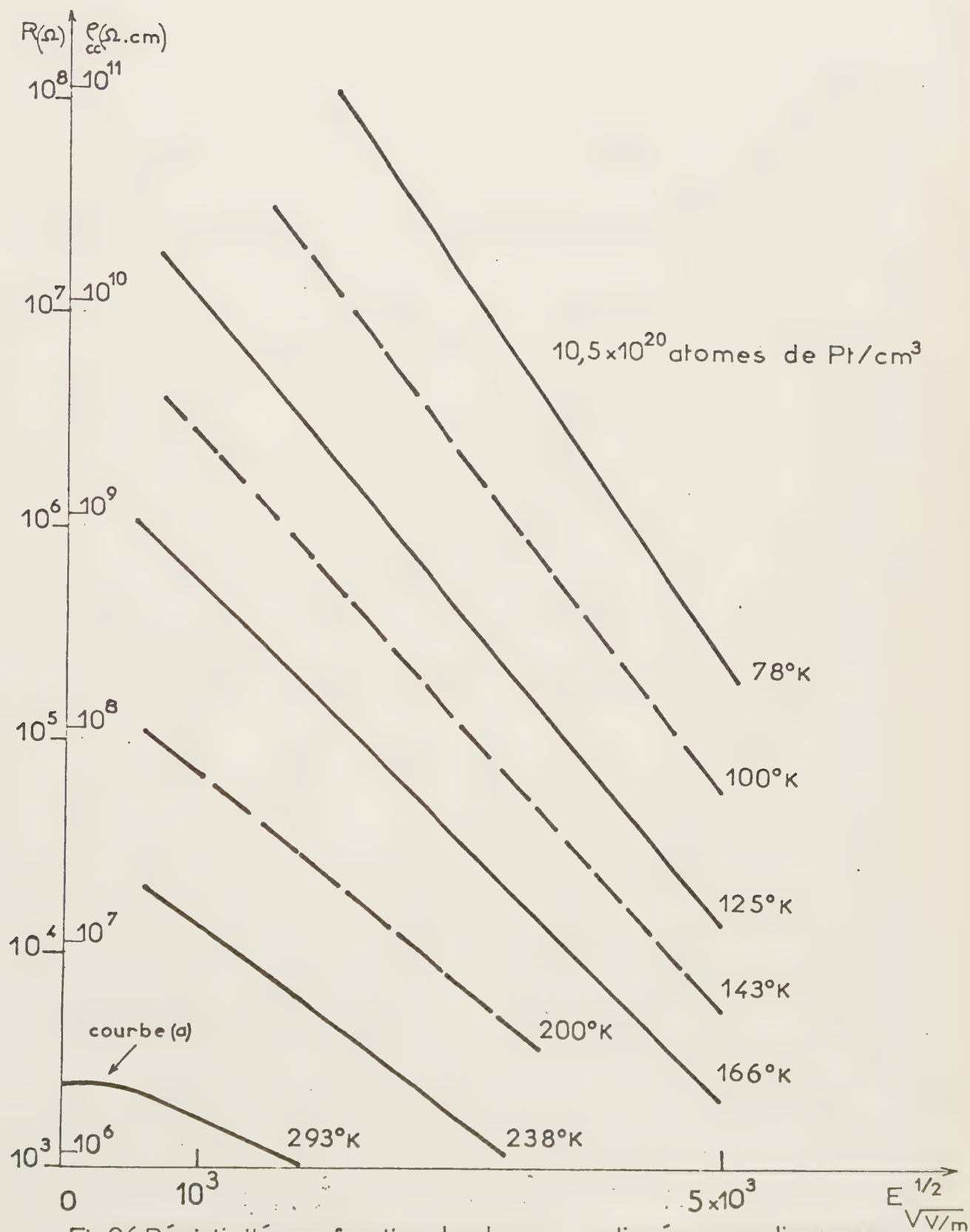


Fig.26 Résistivité en fonction du champ appliqué pour diverses températures

TABLEAU II.

SiO + 3,9 10^{20} atomes d'impuretés de Pt

Température	β eV. (m/V) ^{1/2}		
153°K	1,21	x	10 ⁻⁵
181°K	1,44	x	10 ⁻⁵
207°K	1,47	x	10 ⁻⁵
231°K	1,24	x	10 ⁻⁵
254°K	1,31	x	10 ⁻⁵

SiO + 10,5 10^{20} atomes d'impuretés de Pt

Température	β eV. (m/V) ^{1/2}		
78°K	1,54	x	10 ⁻⁵
100°K	1,75	x	10 ⁻⁵
125°K	1,72	x	10 ⁻⁵
143°K	1,82	x	10 ⁻⁵
166°K	1,86	x	10 ⁻⁵
200°K	1,87	x	10 ⁻⁵
238°K	1,97	x	10 ⁻⁵
293°K	1,97	x	10 ⁻⁵

La valeur moyenne de β que nous avons déterminée est voisine de $1,20 \cdot 10^{-5} \text{ eV (V/m)}^{-1/2}$. Les équations 10 et 11 caractérisent en général soit une injection de courant à travers une barrière de Schottky à l'interface métal-isolant soit l'effet Poole - Frenkel [63] dans l'isolant. Dans les deux phénomènes la valeur de β peut être la même [61]. Nous discuterons donc de la nature de cet effet en utilisant l'ensemble des autres résultats expérimentaux.

Lorsque nous maintenons la structure sous un champ électrique constant, le régime transitoire étant dissipé, l'intensité du courant est constante, quelle que soit la durée de l'expérience (supérieure à une semaine). Sur les échantillons suffisamment dopés l'intensité est assez intense pour en conclure que le courant permanent ne peut être que de type électronique. Par exemple : un échantillon contenant $3,9 \cdot 10^{+20}$ atomes d'impuretés est parcouru par un courant constant valant 0,255 mA pendant 6 jours, sa surface est de 64 mm^2 et son épaisseur 1μ ; si des ions produisaient ce courant dans l'échantillon, celui-ci se polariserait lentement, le nombre de porteurs diminuerait (ainsi que le courant), leur densité devrait être de l'ordre de 10^{25} par cm^3 , ce qui est impossible. Donc le courant est principalement de type électronique. Ces courants ioniques peuvent intervenir mais leur intensité est en général, en régime permanent, relativement beaucoup plus faible. Une conclusion analogue a été faite par Sartain [64] dans les oxydes vitrifiés dopés avec des impuretés métalliques.

3 - Conduction en courant alternatif.

Dans les mesures en courant continu, lorsque la température n'est pas très élevée et la concentration en impuretés assez faible ou nulle, l'intensité n'atteint pas son régime d'équilibre immédiatement, il se produit un phénomène transitoire à constante de temps d'autant plus grande que la température est basse. Pendant le régime transitoire, la structure se polarise lentement. A l'instar de plusieurs chercheurs [1, 2, 65, 66, 67], nous avons étudié nos structures en courant alternatif à l'aide d'un pont d'impédance, (général radio 1608 A) avec le montage de la figure 27, pour les fréquences inférieures à 100 KHZ. L'échantillon est placé dans les mêmes conditions d'expérience que dans les mesures en courant continu c'est-à-dire, soit dans le cryostat de la figure 20 pour les basses températures, soit dans l'enceinte à vide de la figure 17 pour les hautes températures.

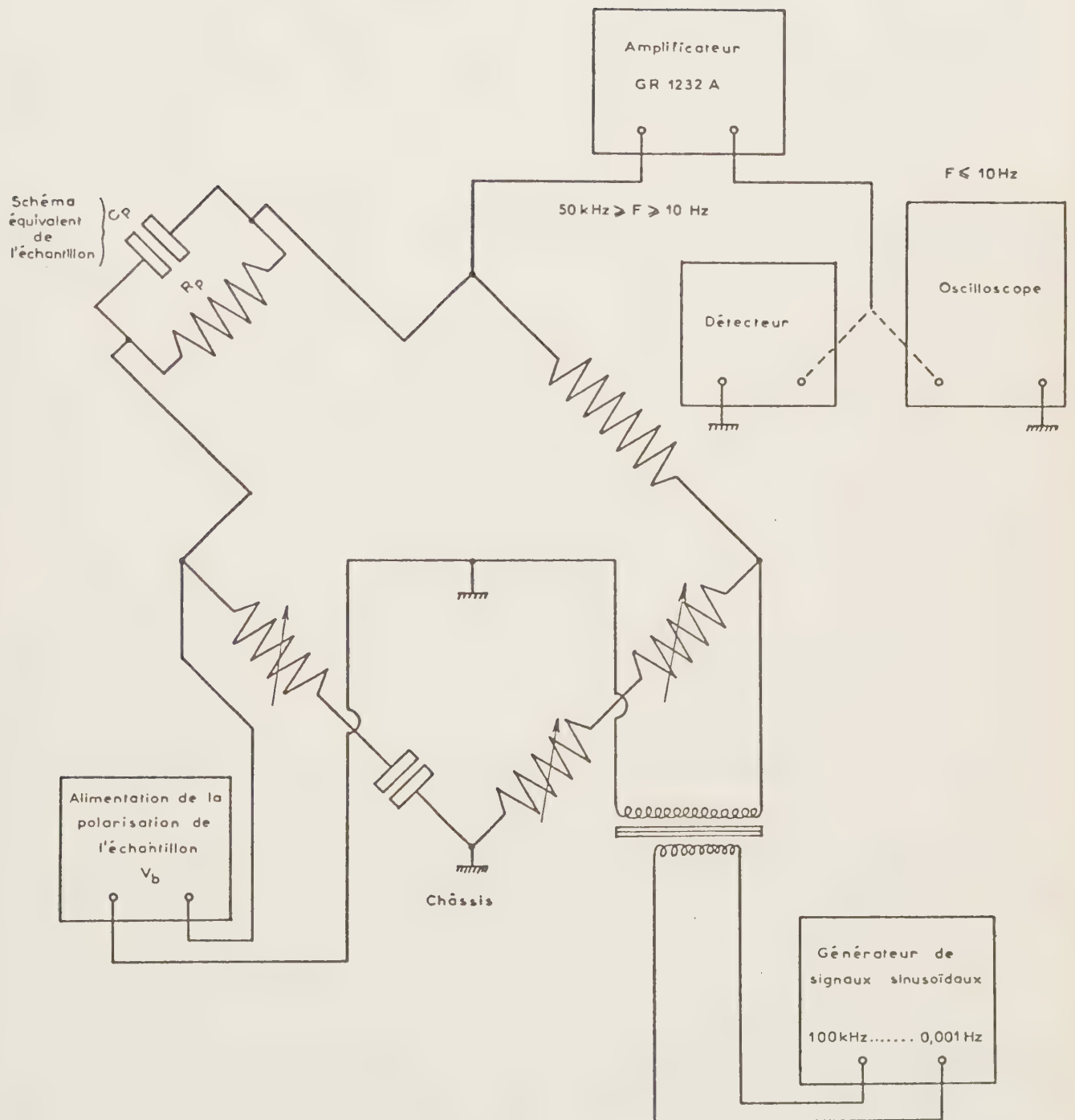


Fig. 27 Schéma de montage du pont d'impédance GR 1608 A avec ses accessoires, pour l'étude des échantillons aux fréquences $F < 50\text{ kHz}$

Lorsque la fréquence atteint plusieurs dizaines de kilohertz les fils de connections ont une impédance qui n'est plus négligeable. Alors les mesures se font, autour de la température ordinaire dans le milieu ambiant, lorsque la fréquence varie de 20 KHZ à 500 KHZ, à l'aide d'un impédancemètre Hewlett-Packard 4800 A.

Pour les fréquences supérieures nous utilisons un Q-mètre Férisol avec des échantillons spéciaux (Fig. 28), afin de réaliser des cellules de mesures sans impédance parasite.

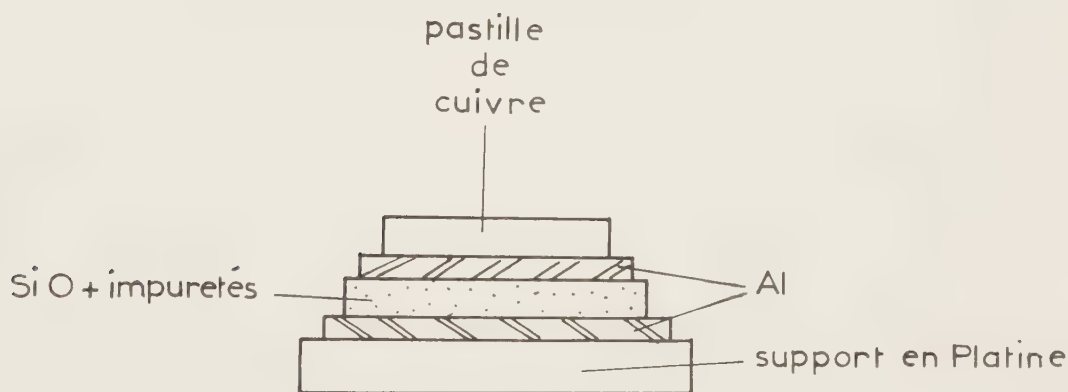


Fig. 28. Echantillon pour les mesures en hautes fréquences.

D'autre part la valeur maximale du signal alternatif aux bornes de l'échantillon est inférieure à 0,1V afin d'éviter les effets de champ.

a) Influence de la fréquence.

Supposons que le courant soit contrôlé par la résistivité de l'état massif et non par les contacts avec les électrodes, nous pouvons symboliser l'échantillon par le schéma équivalent de la figure 29.

.../...

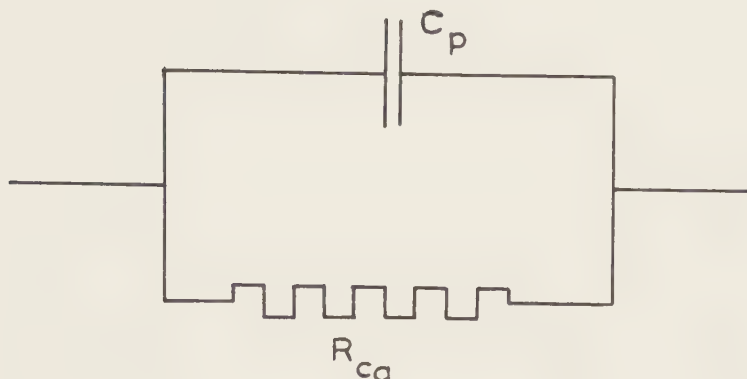


Fig. 29. Schéma équivalent des structures en courant alternatif.

C_p représente la capacité sans pertes des échantillons, par contre R_{ca} représente la résistance totale due aux pertes diélectriques et aux fuites.

- Evolution de C_p en fonction de la fréquence.

La figure 30 indique l'aspect général de l'évolution de la capacité en fonction de la fréquence. Il existe un premier palier qui représente la capacité en hautes fréquences du SiO. La valeur de la constante diélectrique ϵ_∞ est comprise entre 4,2 et 5,2. Les raisons de ces variations d'un échantillon à l'autre sont difficiles à établir ; elles peuvent dépendre des conditions d'évaporation [1]. La constante diélectrique de SiO en film, déterminée par la mesure de l'indice de réfraction varie de 2,6 à 4 [57].

Vers les basses fréquences il existe un deuxième palier donnant une constante diélectrique statique ϵ_s qui est plusieurs dizaines de fois plus grande que celle obtenue en haute fréquence. Notons que pour SiO, ce palier n'apparaît pratiquement pas [2] et lorsque la fréquence tend vers zéro la capacité augmente à nouveau. Une telle évolution de la capacité des échantillons nous laisse entrevoir un phénomène de relaxation diélectrique semblable à celui de Debye [68].

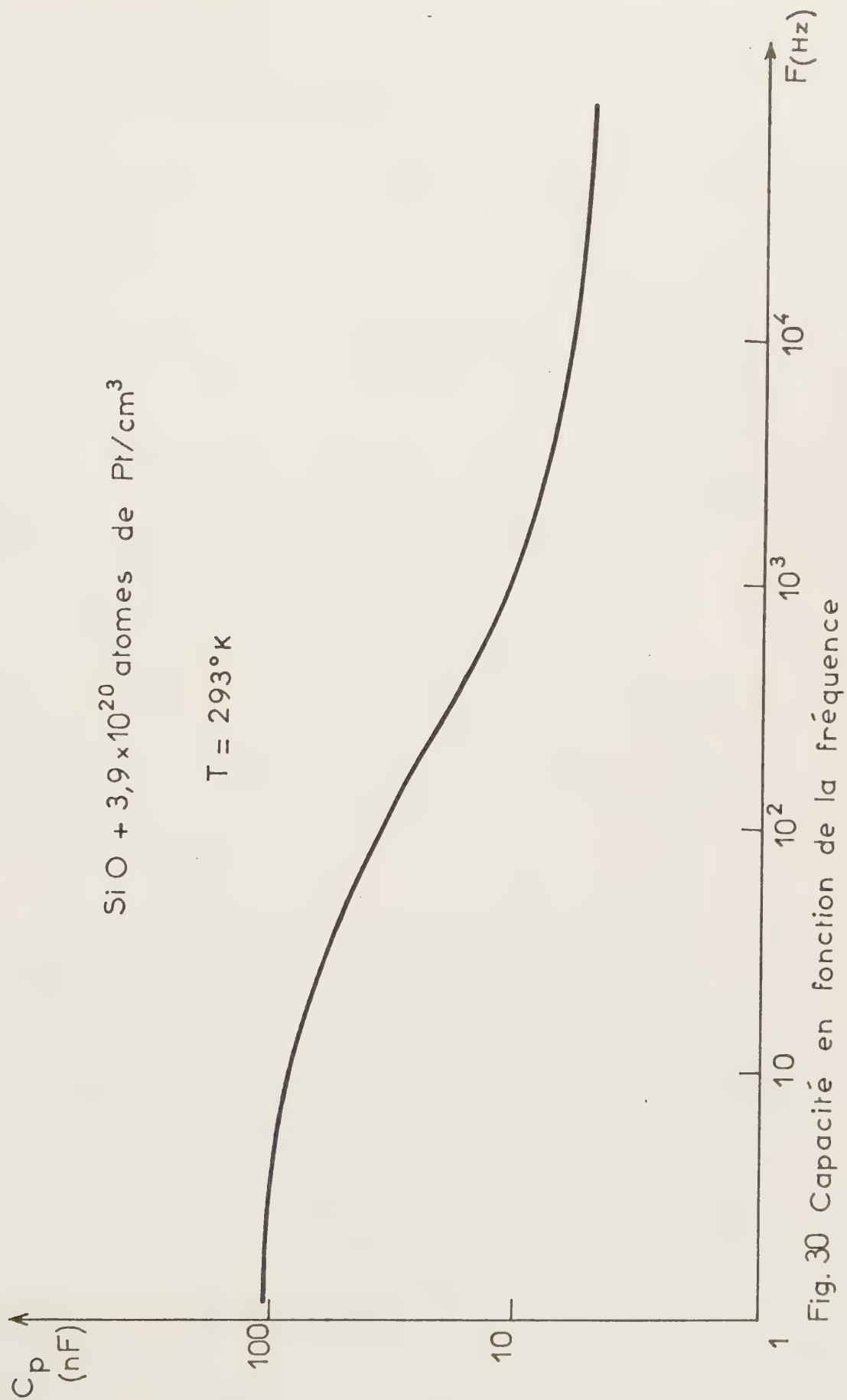


Fig. 30 Capacité en fonction de la fréquence

Diagramme de Cole et Cole [69.]

Quand nous appliquons une f.e.m alternative $\bar{V}$ aux bornes de l'échantillon, d'après la figure 29, nous obtenons le courant par la relation :

$$\bar{I} = [\omega \epsilon_1'' C_0 + j \omega \epsilon_1' C_0] \bar{V}$$

C_0 étant la capacité ayant le vide comme diélectrique. Alors la capacité C_p à pour réactance $\frac{1}{\omega \epsilon_1' C_0}$ et R_{ca} est représenté par $\frac{1}{\omega \epsilon_1'' C_0}$, ϵ_1'' caractérise les pertes diélectriques.

Dans le modèle de Debye, les pertes diélectriques étant nulles lorsque ω tend vers 0, nous devons dans le cas de notre échantillon éliminer la conductance G_{cc} trouvée en courant continu. Si $G_{ca} = 1/R_{ca}$ nous posons :

$$G_p = \frac{1}{R_p} = G_{ca} - G_{cc} \quad \text{..... 12}$$

avec $G_p = \omega \epsilon_1'' C_0$

Nous sommes alors en mesure de déterminer le diagramme de Cole-Cole pour chaque échantillon (Fig. 31). Pour SiO [2], le demi cercle ne peut être décrit entièrement, un second phénomène de relaxation de type B se produisant à des fréquences très basses. Ceci correspond à la disparition du palier représentant la valeur de la capacité aux basses fréquences.

Lorsque SiO est dopé il n'existe qu'un seul phénomène de relaxation que nous appellerons de type A. Ce phénomène de relaxation est du type Debye puisqu'il satisfait au diagramme de Cole-Cole. Nous pouvons donc définir un temps de relaxation diélectrique τ_D . Notons que le centre Ω du cercle de Cole-Cole ne se situe pas exactement sur l'axe des ϵ' mais se trouve en dessous tel que l'angle $\widehat{\Omega O \epsilon'}$ mesure $\frac{\alpha \pi}{2}$. Lorsque τ_D est une valeur discrète, ϵ' et ϵ'' s'expriment en fonction de ω par la relation

$$\epsilon' - j\epsilon'' = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 - j\omega\tau_D} \quad \text{..... 13}$$

Ce qui donne une demi-circonférence centrée sur l'axe de ϵ' pour le diagramme de Cole et Cole. Dans nos résultats nous devrions prendre la formule plus générale [68] :

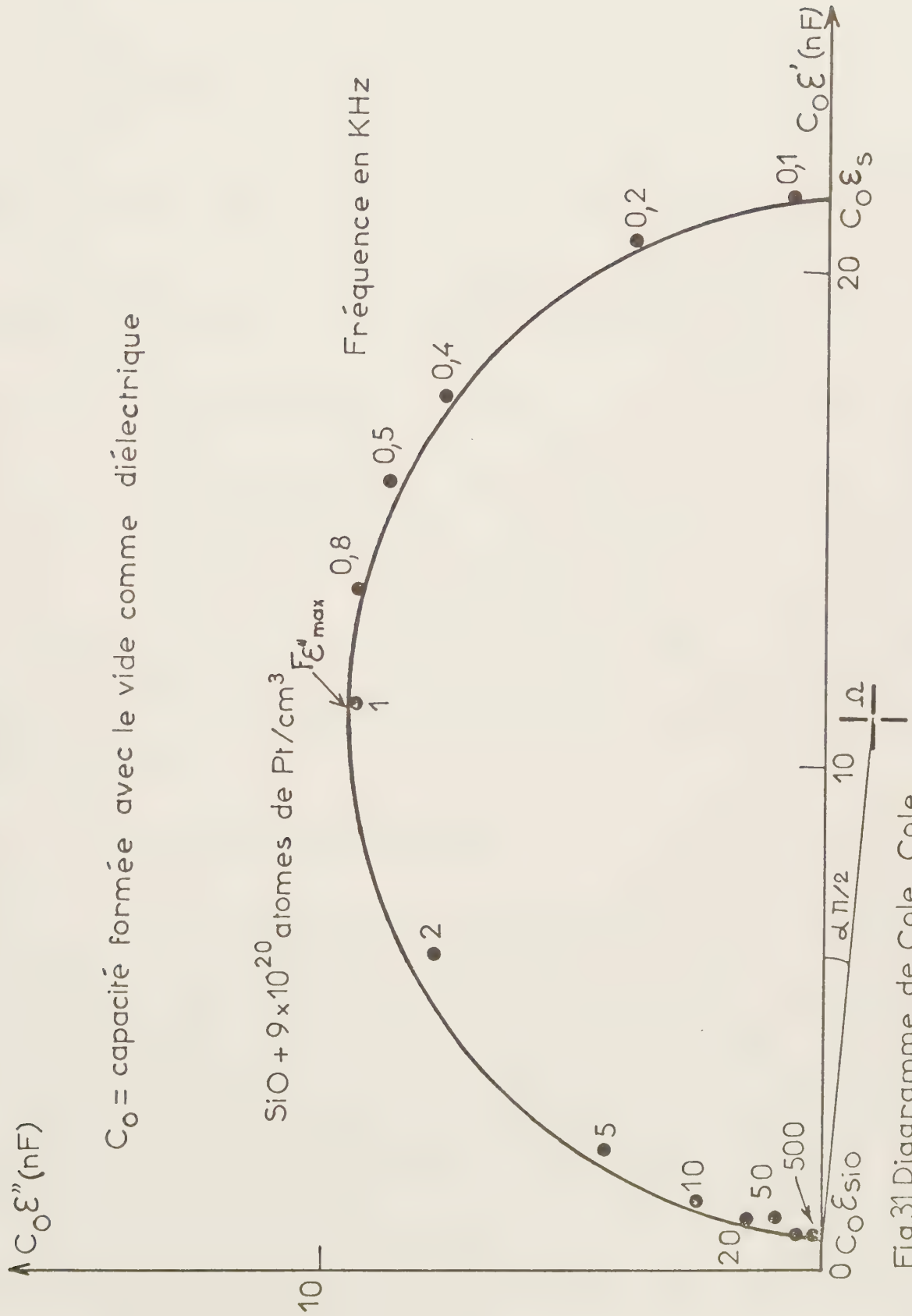


Fig.31 Diagramme de Cole-Cole

$$\epsilon' - j\epsilon'' = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}}{1 - (j\omega\tau'_D)^{1-\alpha}} \quad \dots\dots\dots 14$$

ϵ_{∞} constante diélectrique en haute fréquence.

ϵ_s constante diélectrique statique.

τ'_D est alors un temps de relaxation moyen et α représente la dispersion des temps de relaxation autour de cette valeur moyenne.

La valeur de τ_D peut être donnée graphiquement à l'aide de la valeur maximale de ϵ'' ou de $\text{tg } \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$. L'équation 13 donne

$$\tau_D = \frac{1}{2\pi F (\epsilon''_{\text{max}})} \quad \dots\dots\dots 15$$

ou
$$\tau_D = \frac{\sqrt{\epsilon_s / \epsilon_{\infty}}}{2\pi F (\delta_{\text{max}})} \quad \dots\dots\dots 16$$

Mais si α est petit, comme l'expérience nous le montre généralement, par exemple α vaut 0,06 sur la figure 31, nous pouvons confondre τ_D et τ'_D et calculer τ'_D avec les mêmes formules que τ_D . Nous pouvons d'autre part négliger les corrections apportés par τ'_D car la détermination d'une position extrême est fortement entachée d'imprécisions.

Evolution de la conductivité.

A partir de la formule 12 nous pouvons écrire $\sigma_p = \sigma_{ca} - \sigma_{cc}$

où σ_{ca} et σ_{cc} représentent la conductivité totale en courant alternatif et en courant continu respectivement. Les résultats ont l'allure exprimée par la figure 32. Ils sont caractéristiques des corps amorphes et de SiO en particulier. Nous constatons une croissance voisine de ω^2 pour les hautes fréquences et alors la conductivité est de l'ordre de $10^{-6}/\Omega\text{cm}$ (2). Aux basses fréquences, la croissance est beaucoup plus faible elle peut se représenter par une formule empirique du type : $\sigma_p \approx \omega^a$ où a est voisin de 0,8.

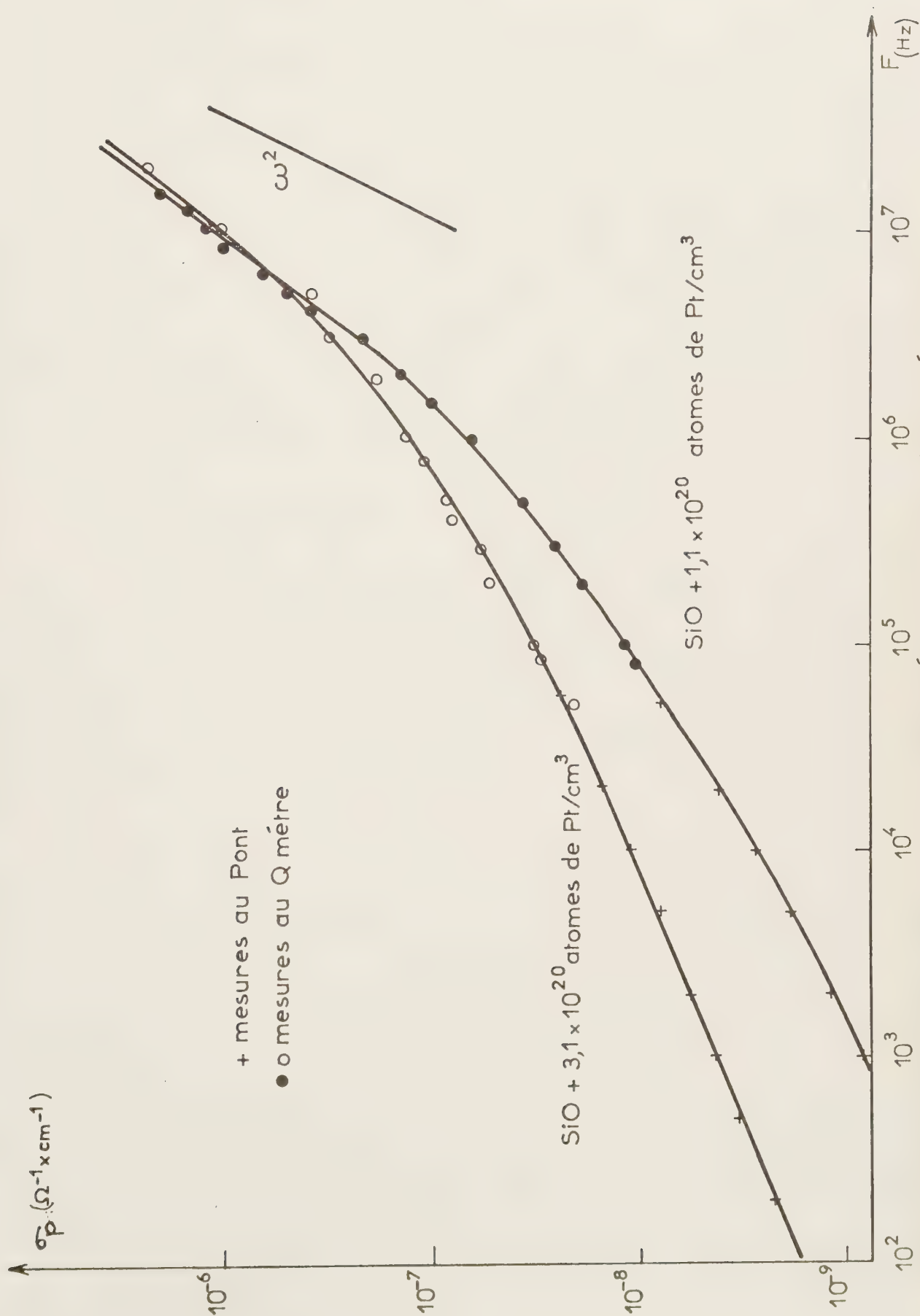


Fig.32 Composante alternative de la conductivité en fonction de la fréquence

b) Influence de la température.

Evolution de la capacité. L'évolution de la capacité C_p en fonction de la température est représentée sur la figure 33 pour diverses fréquences. Nous nous approchons d'autant plus de la valeur de la capacité en hautes fréquences que la température est basse. De même, nous atteignons la capacité statique d'autant plus rapidement que la température est élevée. Cette expérience suggère donc un processus d'activation thermique du phénomène de polarisation de Debye du type A.

Evolution de $\text{tg } \delta$. Lorsque la température évolue les courbes représentant $\text{tg } \delta$ en fonction de la fréquence se déplacent comme l'indique la figure 34 (a). La valeur $F_{(\delta_{\text{max}})}$ permet à l'aide de la formule 15 de définir l'évolution de τ_D en fonction de la température (Fig. 34 b). τ_D peut se mettre sous la forme

$$\tau_D = \tau_{D_0} \exp [\phi' / kT] \quad \text{..... 17}$$

La valeur de ϕ' pour SiO varie suivant les auteurs de 0,36eV à 0,5eV [1,2] pour le phénomène de relaxation de type A. Hirose et Wada constatent la bonne concordance entre ϕ et ϕ' . Nous remarquons aussi ce phénomène après l'introduction d'impuretés métalliques (Fig. 35) : nous constatons une évolution parallèle de ϕ et de ϕ' . Si ϕ' est fonction de la concentration en impuretés c'est-à-dire de la résistivité il doit en être de même pour τ_D (Fig. 36). Nous obtenons à partir de cette figure une relation de la forme ,

$$\rho_{cc} = A \tau_D^a \quad \text{..... 18}$$

avec $a = 1,15$

$$A = 6,310^{13}$$

où ρ_{cc} s'exprime en $\Omega \cdot m$ et τ_D en seconde.

Evolution de σ_{ca} .

La figure 37a nous montre que l'énergie d'activation des échantillons diminue lorsque la fréquence augmente. Aux basses fréquences elle tend vers la valeur trouvée pour ρ_{cc} ; par contre si la fréquence dépasse 10^6 Hz la conduction est presque indépendante de la température (Fig. 37b).

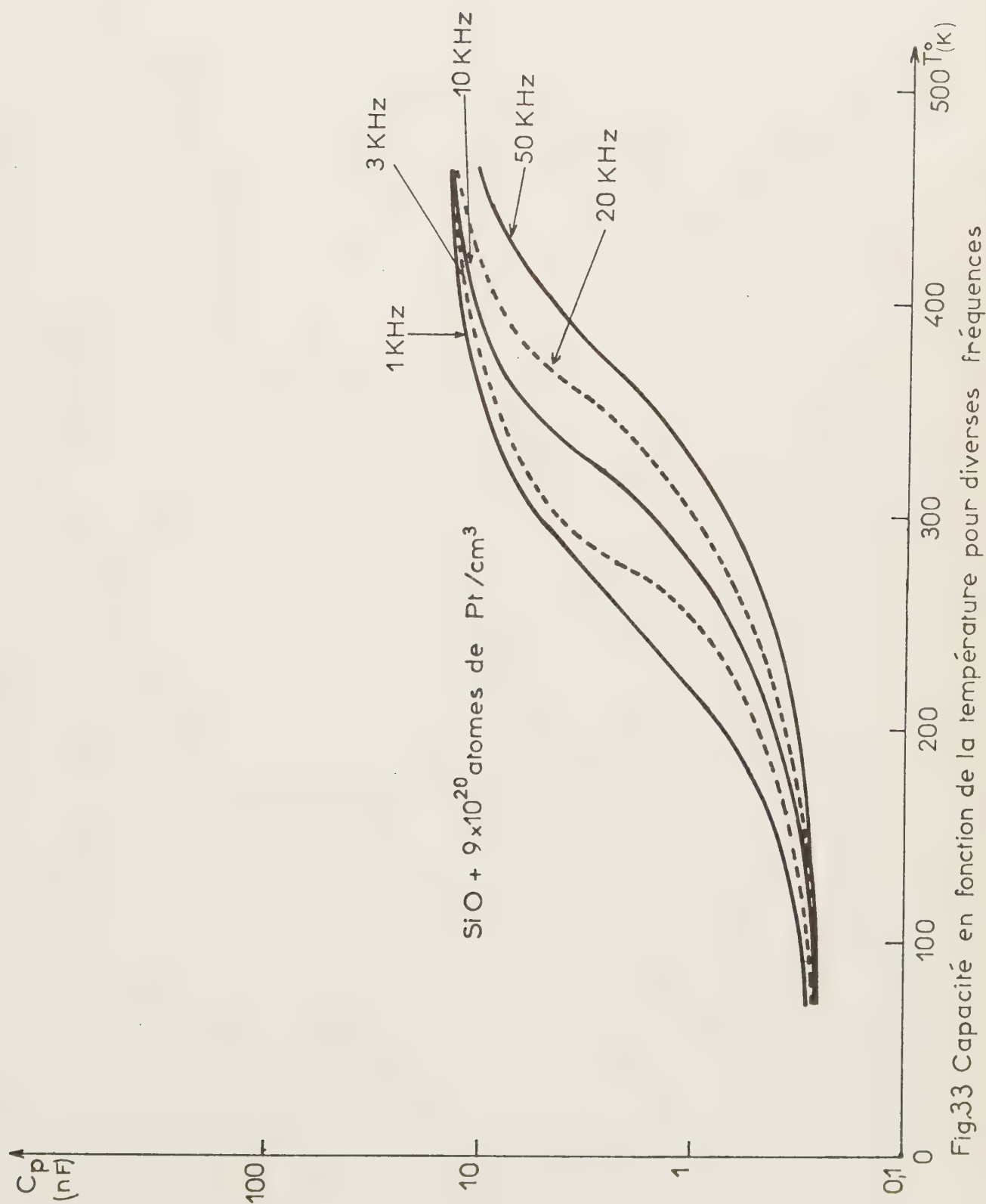


Fig.33 Capacité en fonction de la température pour diverses fréquences

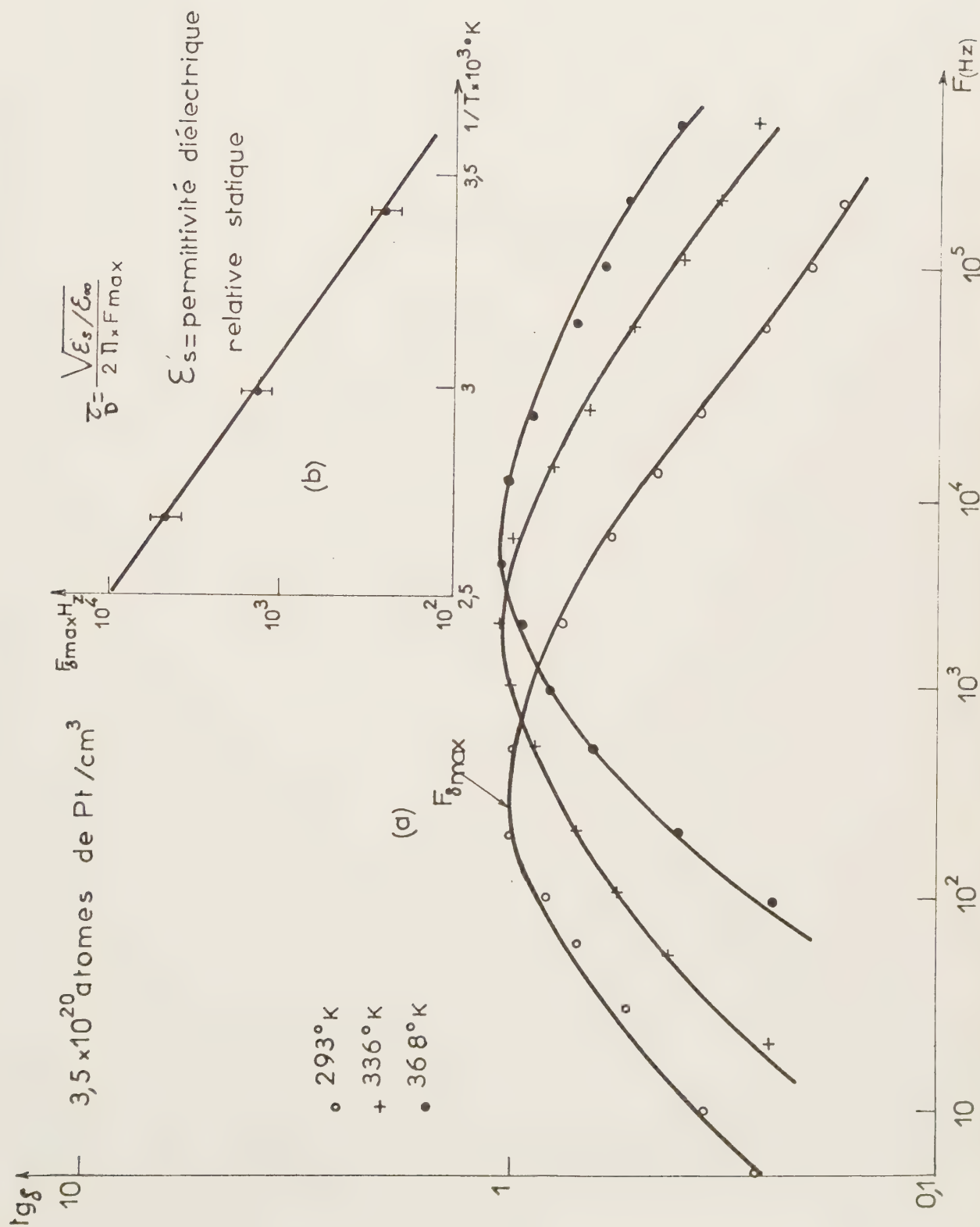


Fig34-a Tangente de l'angle de perte en fonction de la fréquence

-b Fréquence au minimum de l'angle de perte en fonction de l'inverse de la température

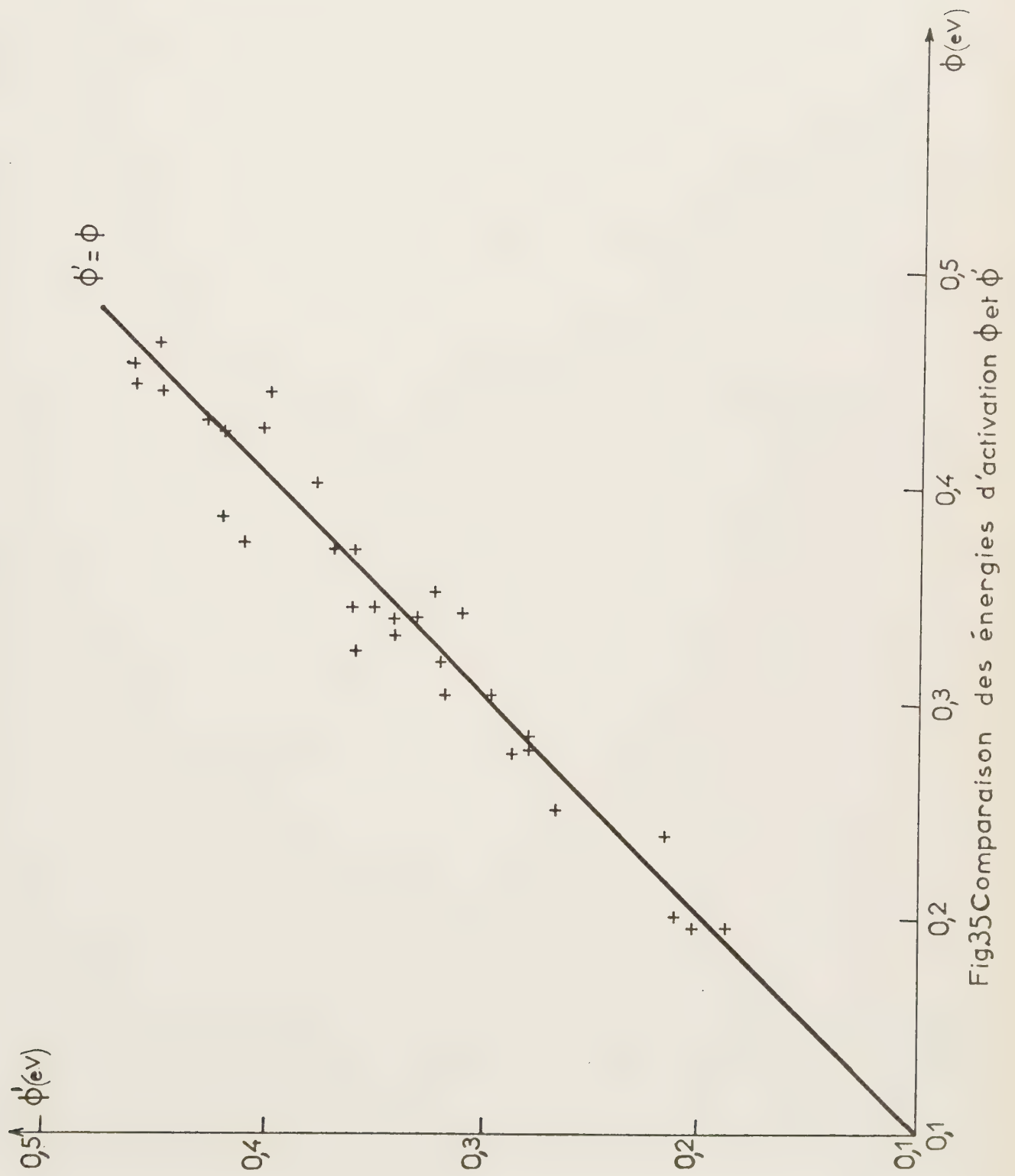


Fig 35 Comparaison des énergies d'activation ϕ et ϕ'

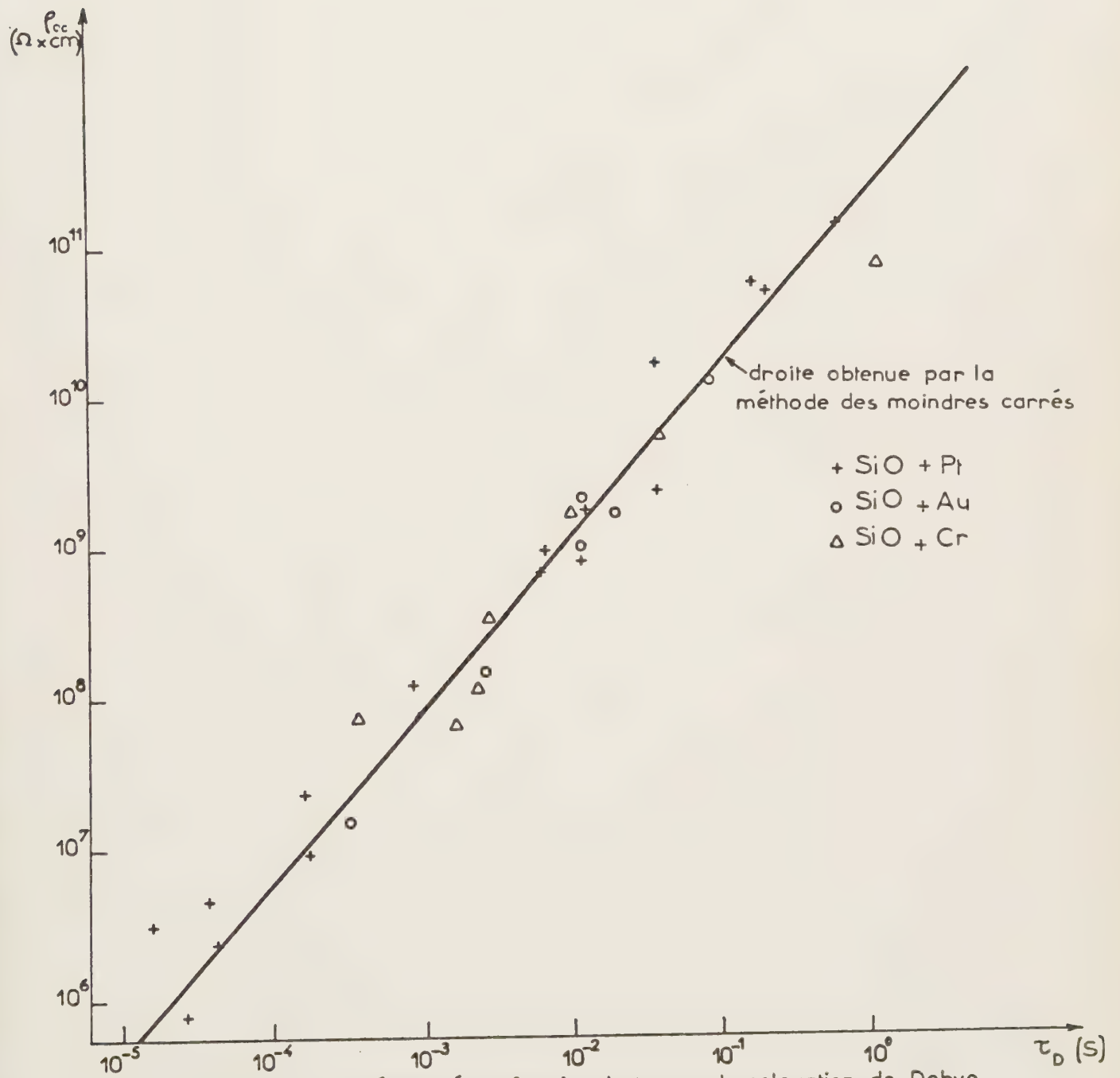


Fig.36 Evolution de la résistivité en fonction du temps de relaxation de Debye



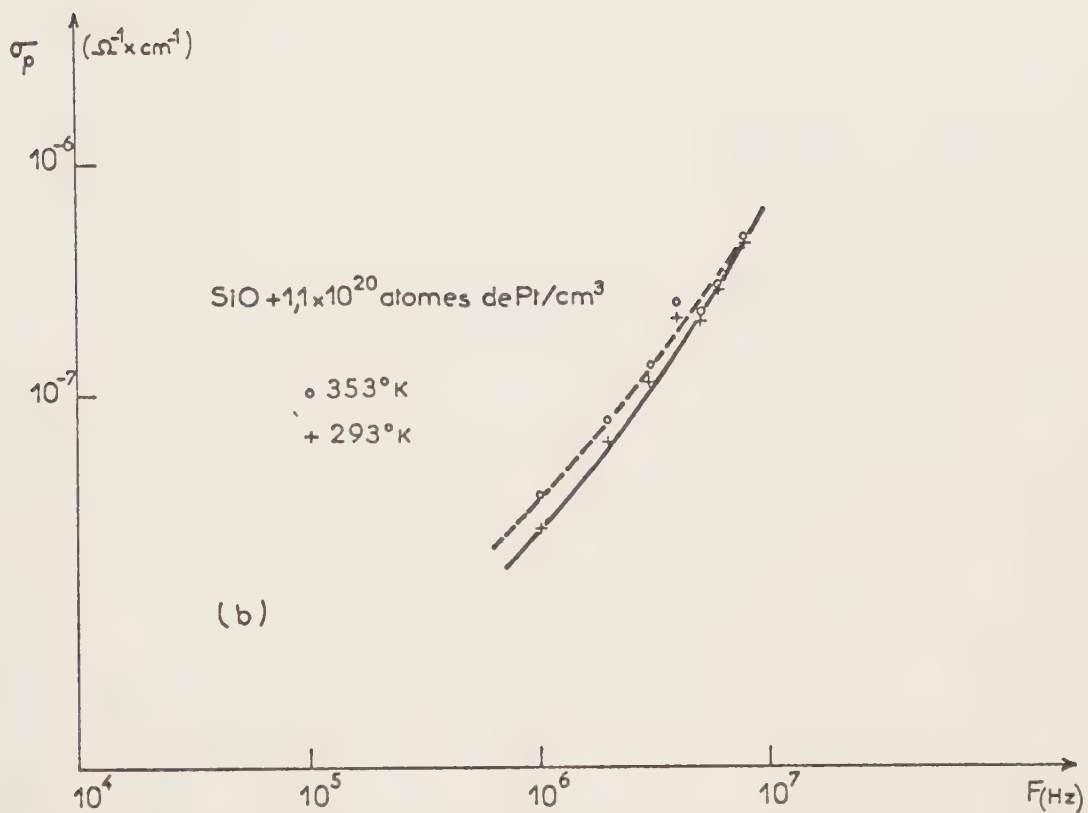


Fig 37. Composante alternative de la conductivité en haute fréquence pour diverses températures

c) Influence de la tension appliquée [69].

Nous étudions la capacité dynamique des structures en superposant une différence de potentiel continue au signal alternatif (Fig. 27). Nous réalisons ensuite l'équilibre du pont pour le signal alternatif. L'évolution de la capacité en fonction de la fréquence est consignée (Fig. 38). Lorsque la tension appliquée est suffisamment intense la valeur de la constante diélectrique tend vers celle de SiO. Argall et Jonscher [2] trouvent un résultat semblable avec le monoxyde de silicium pour le phénomène de relaxation de type A. Notons qu'il existe une parfaite symétrie lorsque nous remplaçons la nature de la contre électrode par Ag ou Au et appliquons une tension $\pm V_p$.

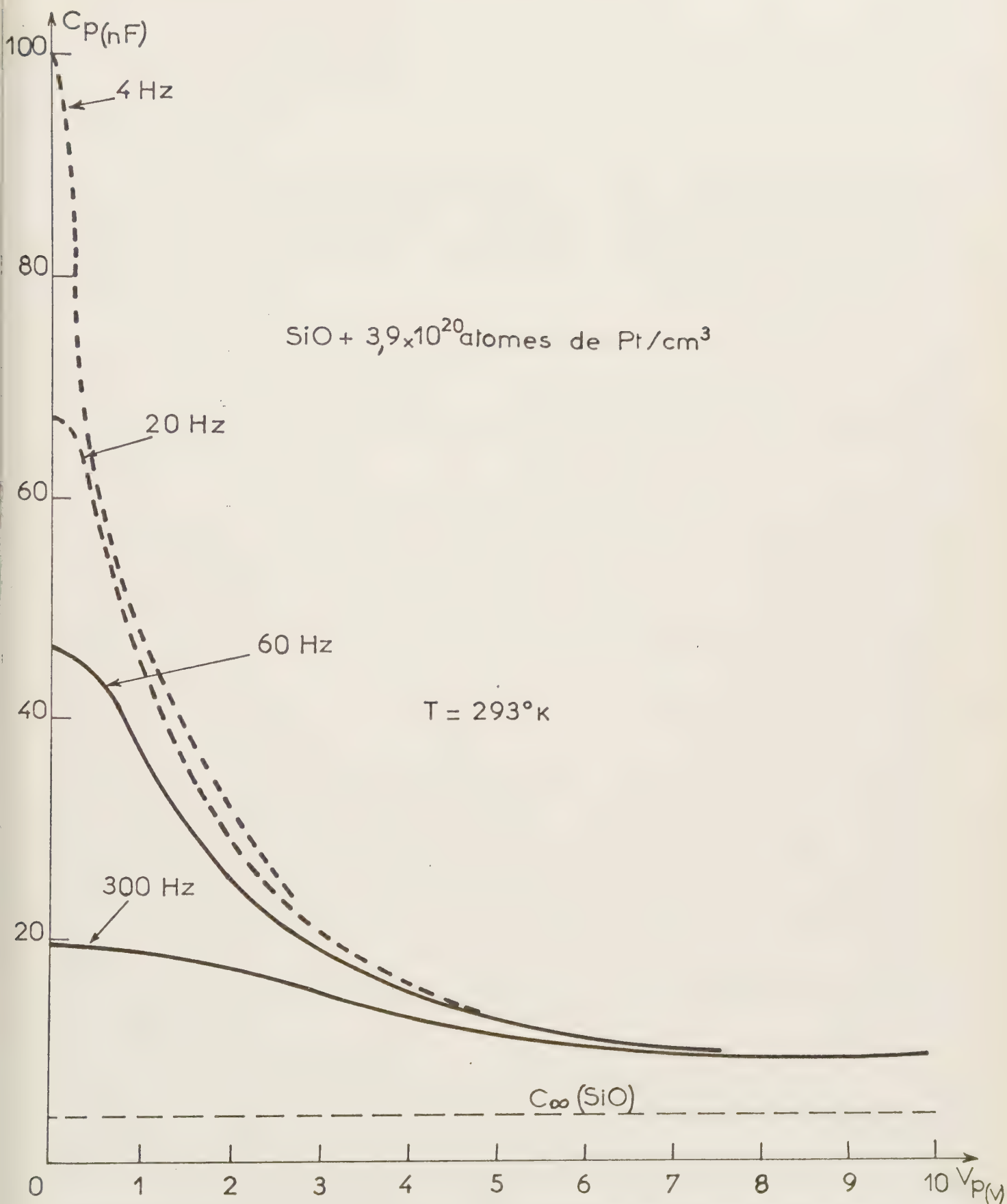


Fig.38 Evolution de la capacité dynamique en fonction de la tension de polarisation

L'importance du phénomène de relaxation constaté dans l'équation 18 qui relie le temps de relaxation τ_D à la conduction en courant continu, nous incite à étudier plus finement ce mécanisme. Puisque la relaxation est thermiquement activée, nous allons étudier maintenant l'intensité des courants thermiquement stimulés.

4 - Etude des courants thermiquement stimulés.

Plusieurs auteurs [58, 70, 71] ont étudié les courants thermiquement stimulés dans les isolants. Nous étudions ce phénomène dans les structures Al/SiO/Al, SiO étant pur ou dopé.

Rappelons brièvement le processus expérimental. Nous polarisons l'échantillon à une température T_b , sous une différence de potentiel constante V_b pendant un temps suffisamment long afin que la distribution des charges atteigne l'équilibre thermique. Puis nous refroidissons rapidement la structure jusqu'à la température T_c , la tension V_b étant maintenue. La température T_c doit être suffisamment basse afin que le nombre de charges qui se relaxent à la température T_c soit négligeable lors de la suppression de V_b . Finalement, à la température T_c nous mettons l'échantillon en court-circuit aux bornes d'un électromètre dont la résistance interne est beaucoup plus faible que celle de l'échantillon. Nous mesurons le courant au cours de l'élévation uniforme de la température T de l'échantillon $R = \frac{dT}{dt}$. La figure 39 représente l'ensemble du dispositif expérimental. La cellule contrôlant la température de l'échantillon est schématisée sur la figure 40. La température déterminée à l'aide du thermocouple est très voisine de celle de l'échantillon collé sur la cellule en cuivre à l'aide d'une peinture d'argent.

a) Evolution des pics de courants thermiquement stimulés avec la concentration en impuretés [72] .

L'allure générale des courants de relaxation est représentée (Fig. 41) pour SiO pur. Une étude comparable a été faite par Servini et Jonscher [58] . Nous retrouvons les mêmes pics H et I, par contre ces auteurs ont observé un léger pic se formant au voisinage de $T_c = 130^\circ\text{K}$ lorsqu'ils appliquent des champs électriques intenses à basse température. Ce phénomène est peut être un phénomène parasite car la différence de température entre T_b et T_c doit être suffisamment importante afin que les charges de polarisation qui se forment à T_b ne se relaxent pas au voisinage de T_c . Dans nos expériences la valeur de T_c est généralement 78°K alors que le montage

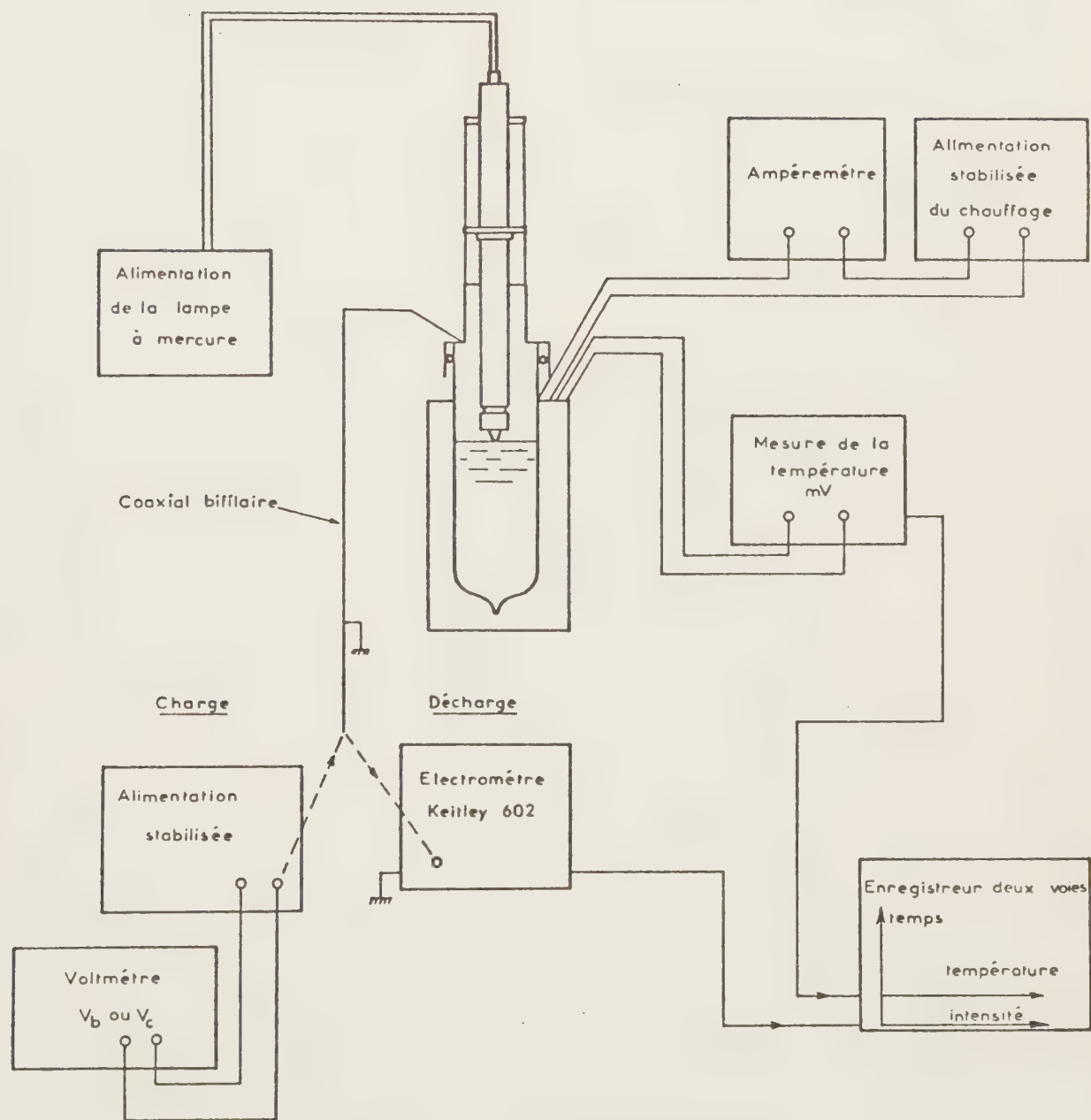


Fig.39 Schéma de principe pour la mesure du courant thermiquement stimulé

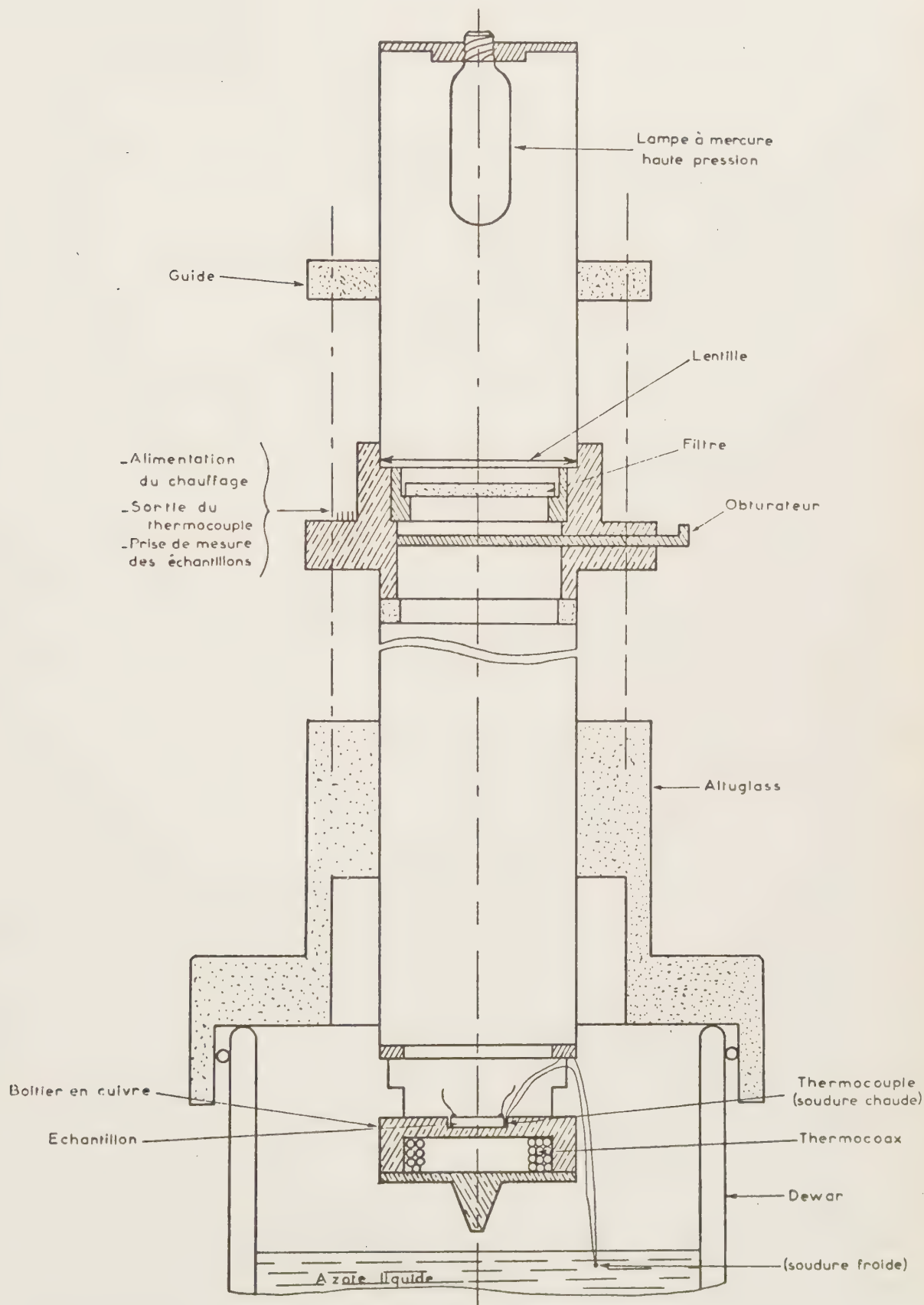


Fig.40 Sonde pour l'étude des courants thermiquement stimulés

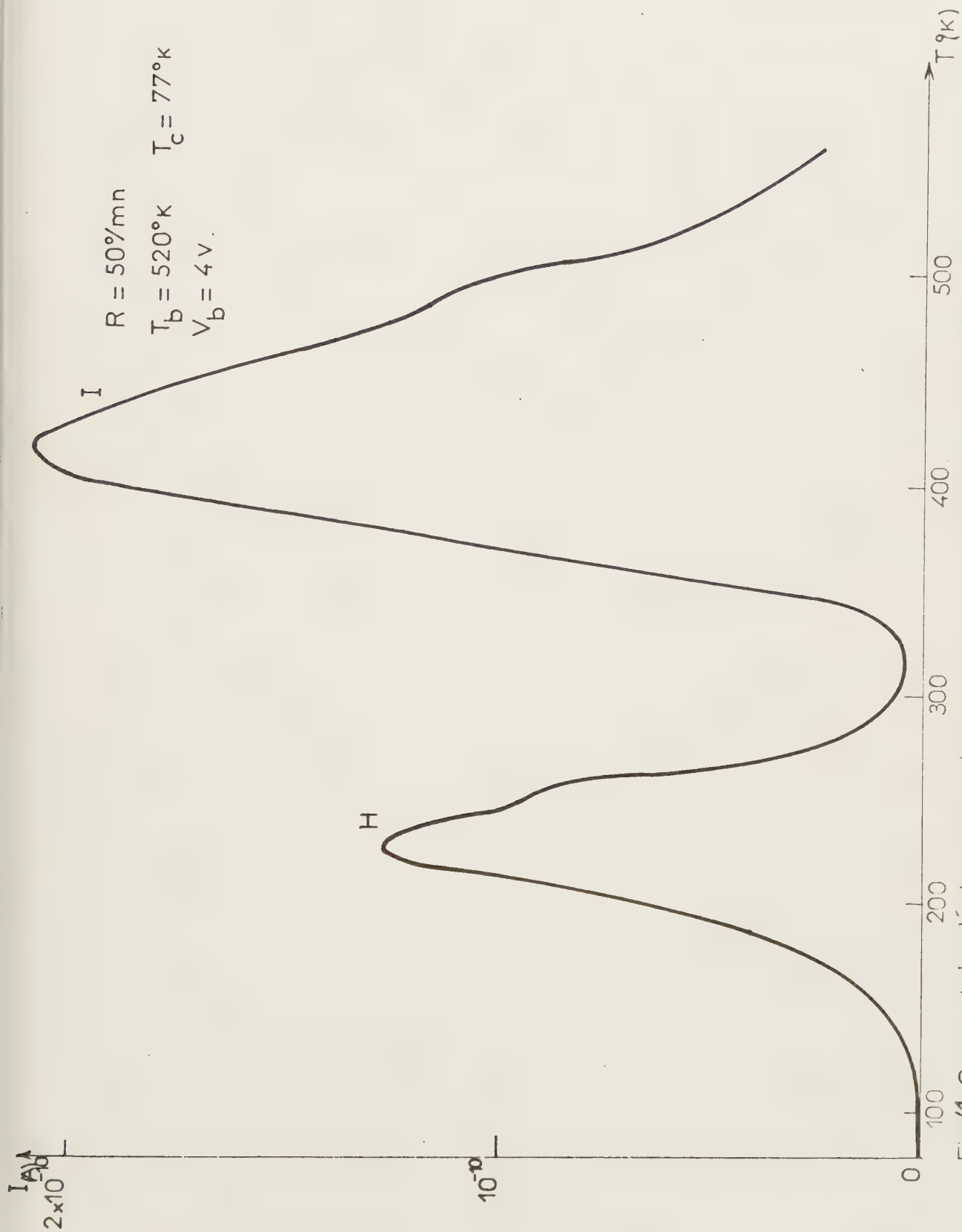


Fig.41 Courant de déplacement des charges thermiquement stimulées en fonction de la température pour le monoxyde de silicium

de ces auteurs ne permet d'atteindre que des températures T_c de l'ordre de 130°K .

Lorsque le nombre d'impuretés métalliques dépasse 10^{20} atomes par cm^3 , les pics I disparaissent totalement (Fig. 42). Sur cette figure les pics H se présentent à des températures de plus en plus basses au fur et à mesure que la concentration en impuretés métalliques croît. L'évolution du maximum des pics est représentée sur la figure 43.

b) Evolution des pics avec la tension de polarisation V_b .

Nous avons étudié l'influence de la tension de polarisation V_b sur le pic H de SiO dopé. Les figures 44-a et b illustrent l'évolution du pic en fonction de V_b . Tout d'abord nous observons une augmentation de la hauteur du pic lorsque V_b croît. Ensuite nous constatons qu'une augmentation de V_b abaisse la température du maximum du pic : les nouvelles charges dues à l'accroissement de V_b se relaxent à des températures de plus en plus basses. La charge totale induite Q , déterminée par l'aire du pic lorsque l'intensité s'exprime en fonction du temps, est représentée en fonction de V_b dans la figure 45. Notons que là encore, l'évolution de Q avec $\pm V_b$ est symétrique même si la nature des électrodes est différente.

La pente, $\text{tg } \delta$, de la courbe $Q = f(V_b)$ s'identifiant à C_p , la capacité dynamique à fréquence nulle, on peut établir la courbe $C_p = f(V_b)$ (fig. 45). Nous remarquons une grande similitude dans l'évolution de la capacité en fonction de la tension de polarisation entre l'expérience sur les courants thermiquement stimulés (Fig. 45) et l'expérience en courant alternatif (Fig. 38). En outre, les valeurs de la capacité statique correspondant à la tension nulle sont similaires dans les deux expériences pour un même échantillon.

Exemple : SiO + $3,9 \cdot 10^{20}$ atomes de Pt/ cm^3

$\text{tg } \delta_0 = 120 \text{ nF}$ (courant thermiquement stimulé figure 45).

$C_0 = 105 \text{ nF}$ (courant alternatif figure 38).

Nous avons ici négligé le terme provenant de la polarisation haute fréquence dont la valeur est de quelques nano-farads. Ce résultat nous incite à identifier ce pic H avec le type A de la polarisation en basse fréquence. Dans les deux cas, les phénomènes ont même amplitude (même valeur de la capacité statique). Ils présentent une évolution semblable avec la tension appliquée. Il faut maintenant identifier les temps de relaxation des charges. En courant alternatif les temps de relaxation des charges polarisées se situent dans le voisinage de τ_D . Nous

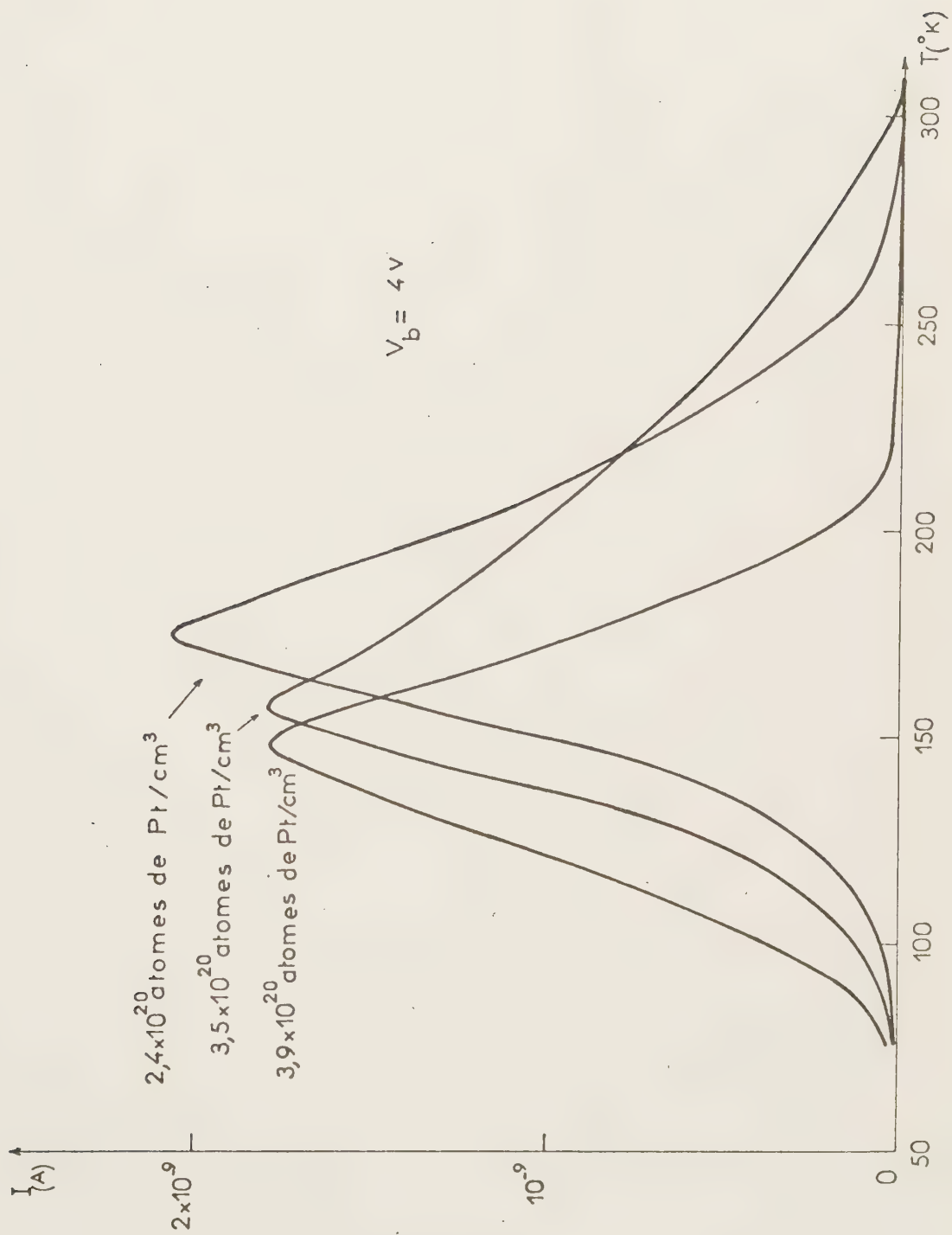


Fig.42 Influence de la concentration en impuretés métalliques

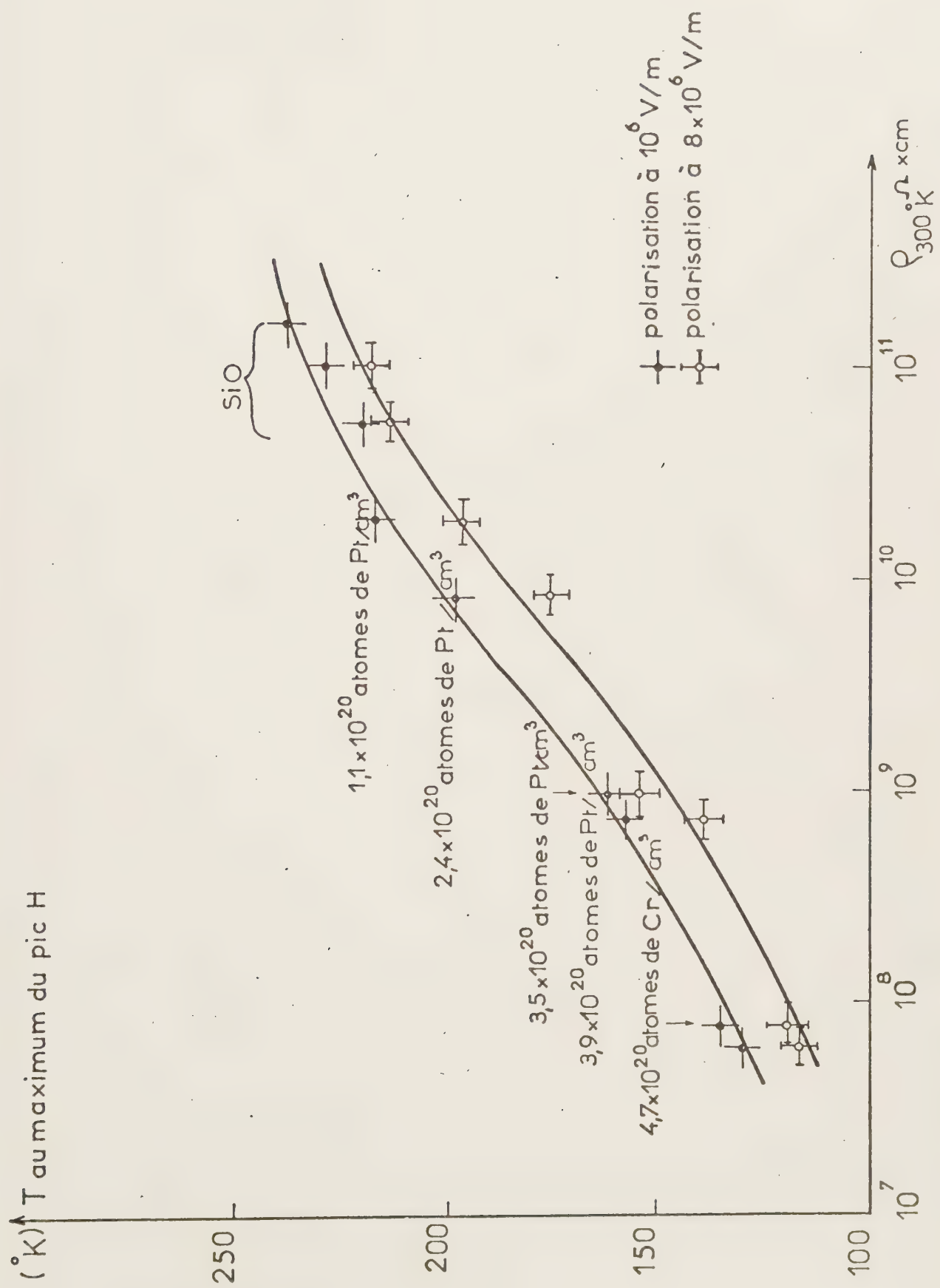


Fig.43 Evolution de la température au maximum du pic H avec la résistivité

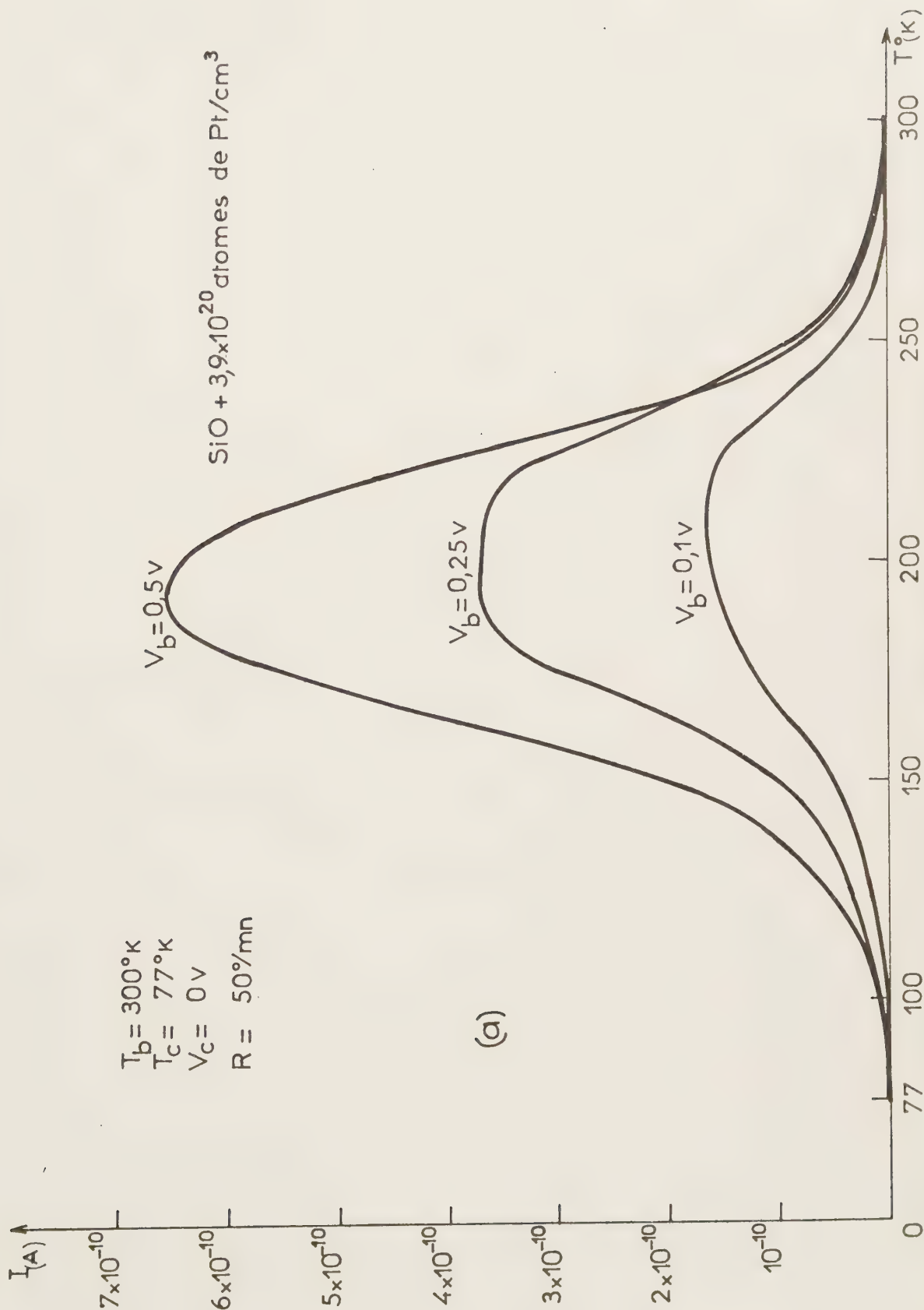


Fig.44-a Evolution des pics H en fonction de la tension de polarisation V_b

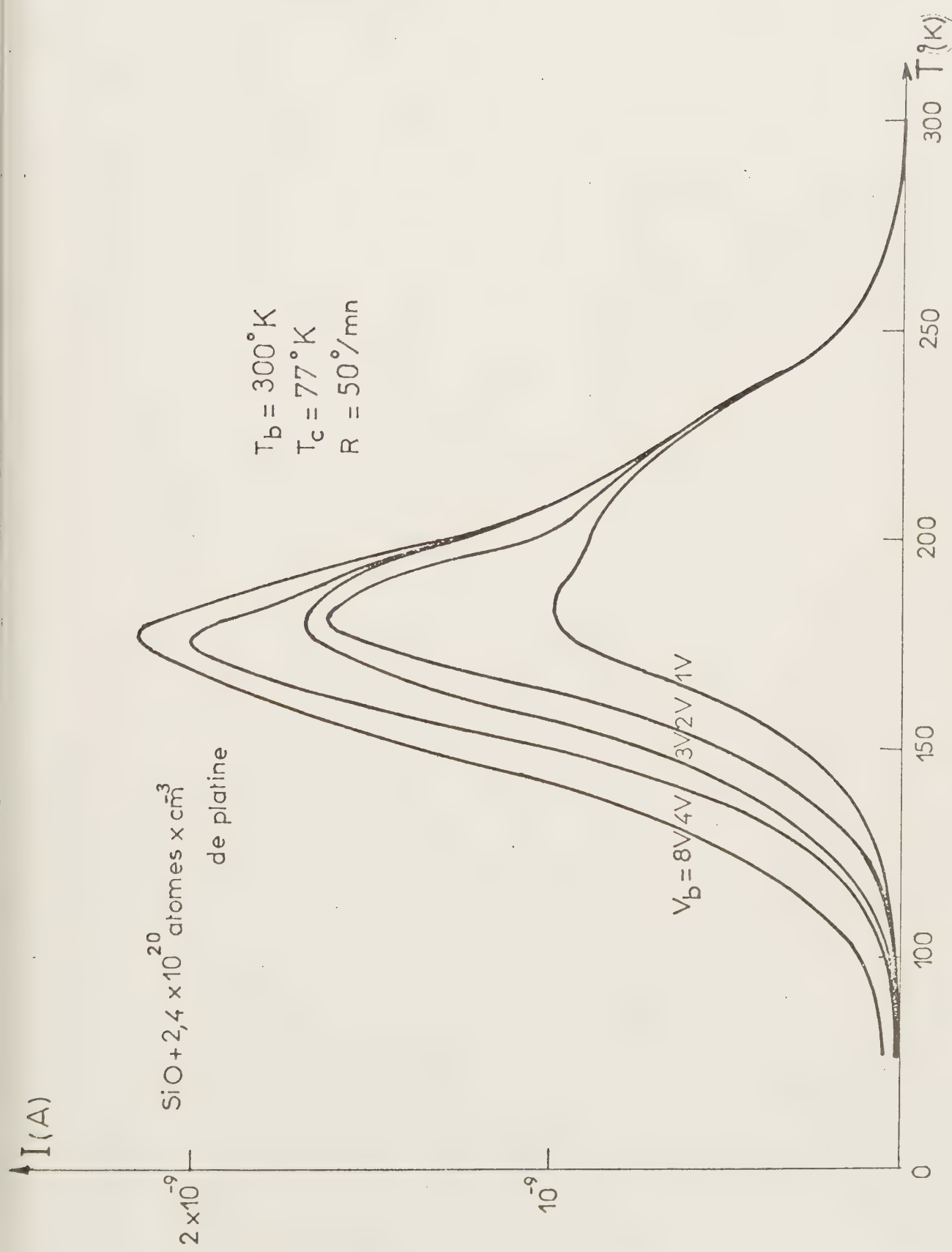


Fig. 44-b Evolution des pics H avec la tension de polarisation sur des structures contenant des impuretés métalliques

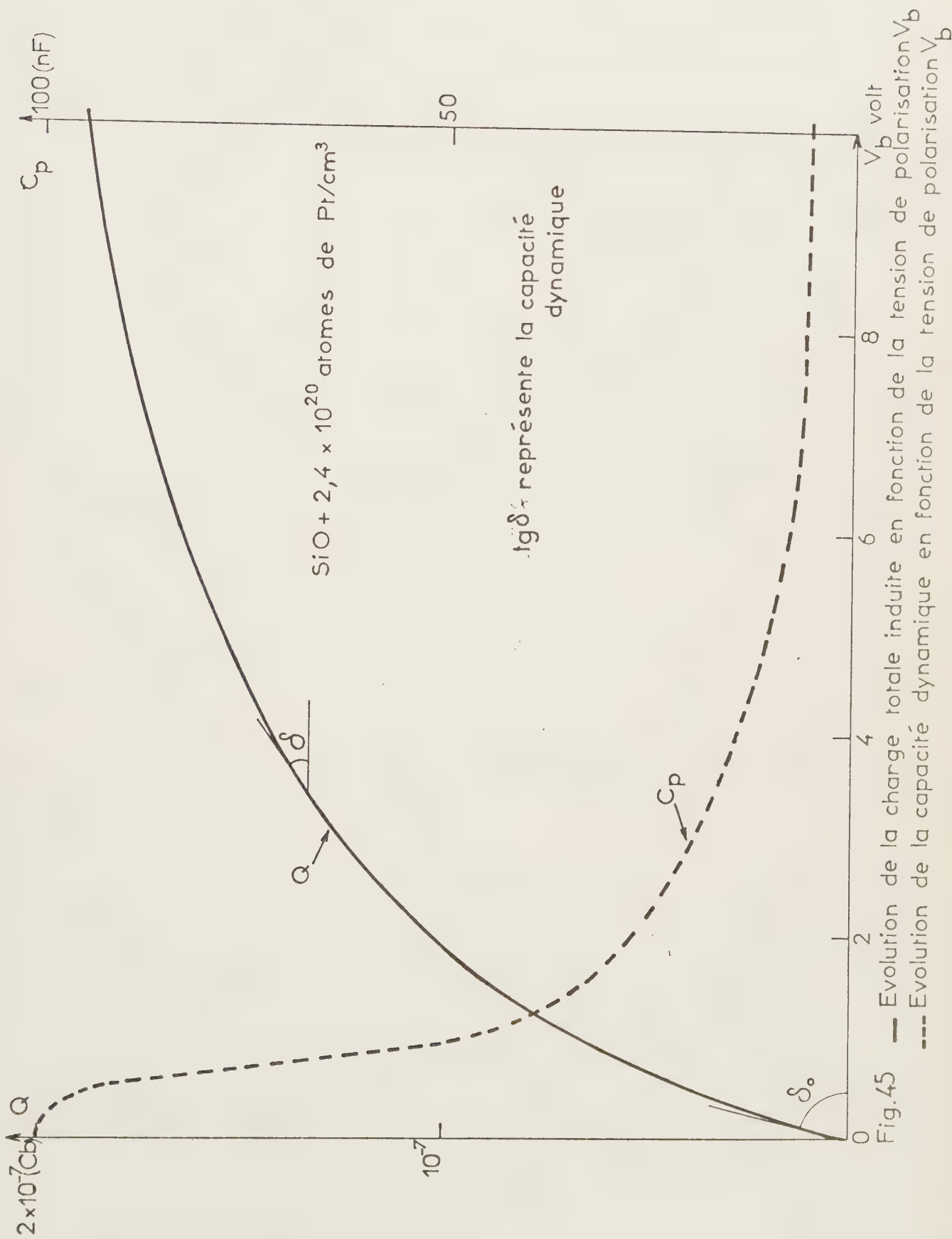


Fig. 45

— Evolution de la charge totale induite en fonction de la tension de polarisation V_b
--- Evolution de la capacité dynamique en fonction de la tension de polarisation V_b

allons établir une méthode qui permet de calculer la répartition des temps de relaxation des charges thermiquement stimulées.

c) Détermination des temps de relaxation τ_H et de leur énergie d'activation ϕ'' .

Si le pic H provient de la relaxation de charges ayant le même temps de relaxation τ_H avec la même énergie ϕ'' , équation 19, l'équation qui représente ce pic s'exprime en fonction de la température T [70] à l'aide de l'équation 20.

$$\tau_H = \tau_{H_0} \exp [\phi''/kT] \quad \text{..... 19}$$

$$I(T) = \frac{A}{\tau_{H_0}} \exp - \left[\phi''/kT + \frac{1}{R\tau_{H_0}} \int_{T_c}^T \exp -(\phi''/kT) dT \right] \quad \text{..... 20}$$

où A est une constante proportionnelle au nombre de charges initialement polarisées, T_c la température initiale de remontée et $R = \frac{dT}{dt}$ la vitesse de remontée en température.

Au voisinage du pied du pic l'intensité se met sous la forme :

$$I(T) \approx \frac{A}{\tau_{H_0}} \exp - [\phi''/kT] \quad \text{..... 21}$$

Servini et Jonscher [58] ont montré qu'il existe deux valeurs de τ_H pour le pic H dans le monoxyde de silicium pur et ils ont supposé que le pic H résulte de l'imbrication de deux pics H_1 et H_2 .

En répétant divers cycles thermiques à température variable avec SiO dopé en impuretés métalliques, nous obtenons le diagramme de la figure 46 qui permet de déterminer la valeur de ϕ'' pour chaque cycle. Nous constatons une succession de valeurs de ϕ'' ayant une variation strictement monotone. Nous supposons donc une répartition continue des valeurs de ϕ'' et par conséquent de τ_H à l'intérieur du pic. Nous proposons une méthode permettant d'évaluer la valeur médiane de τ_H et de ϕ'' pour cette distribution en supposant qu'il existe une relation biunivoque entre τ_H et ϕ'' ce qui semble être vérifié d'après la figure 46.

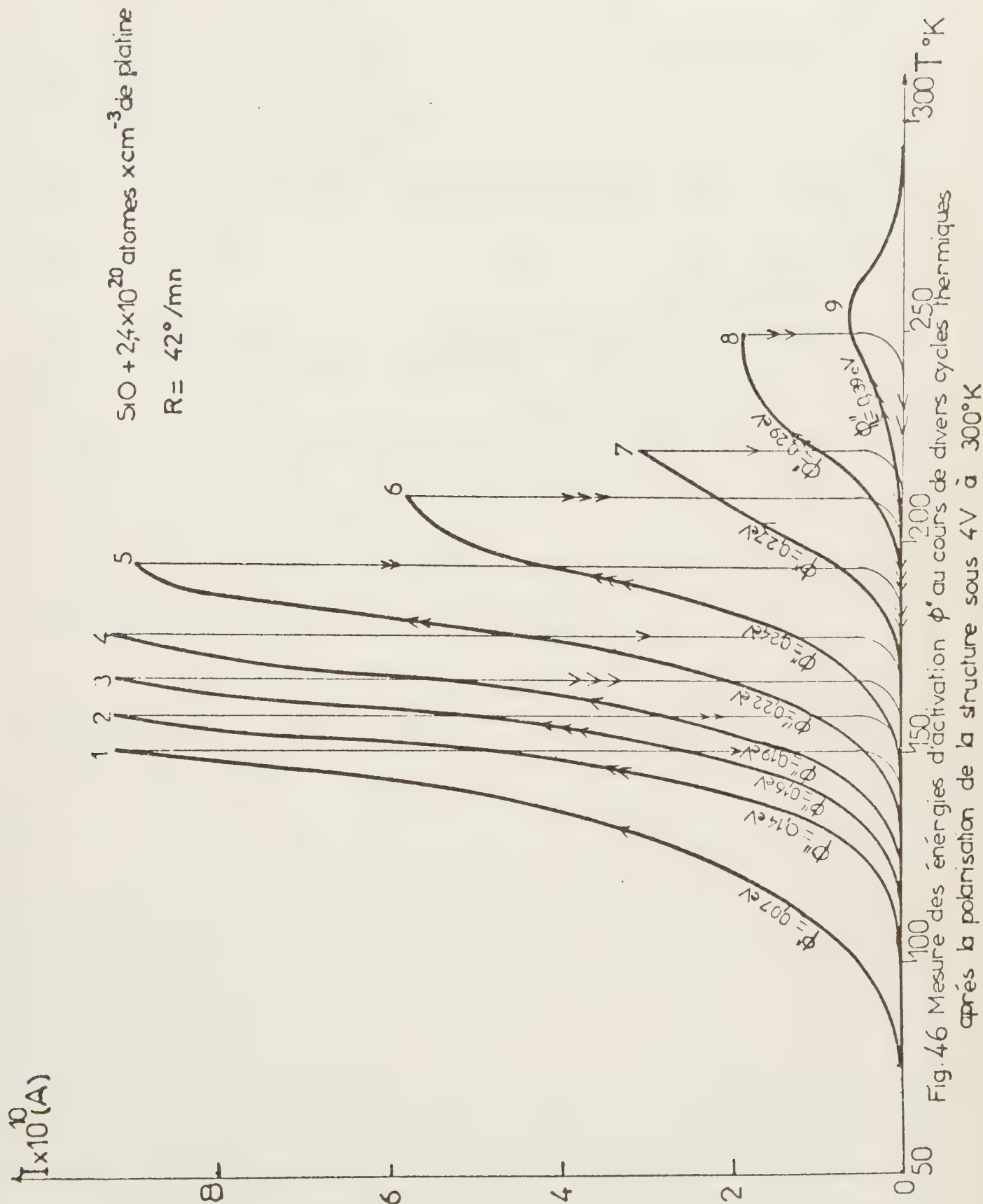


Fig. 46 Mesure des énergies d'activation ϕ' au cours de divers cycles thermiques après la polarisation de la structure sous 4V à 300°K

Soit $g(\nu)$ la densité relative de répartition des charges thermiquement stimulées en fonction de la fréquence de relaxation $\nu = \frac{1}{\tau_H}$. En supposant que toutes les charges qui se relaxent subissent le même déplacement quelle que soit la valeur de τ_H , le nombre de charges $N(t)$ polarisant le milieu pendant un temps t à une température constante T_b et sous une tension constante V_b est proportionnelle à :

$$N(t) \propto \int_0^{\infty} (1 - \exp - \nu t) g(\nu) d\nu \quad \dots\dots\dots 22$$

La relaxation de ces charges donne des pics d'intensité au cours d'une remontée uniforme en température (Fig 47).

L'aire totale $S(t)$ est proportionnelle à $N(t)$ et représente la charge totale induite.

$$S(t) = \frac{1}{B} \int_0^{\infty} g(\nu) (1 - \exp - \nu t) d\nu$$

$$S(t) = S_{\infty} - \frac{1}{B} \int_0^{\infty} \exp (- \nu t) g(\nu) d\nu \quad \dots\dots\dots 23$$

où B est une constante et S_{∞} l'aire du pic pour $t \rightarrow \infty$.

Nous déterminons expérimentalement la transformée de Laplace $G(t)$ de $g(\nu)$ (équation 24) à l'aide de l'équation 23 et des familles de courbes (Fig. 47) ce qui donne la figure 48 par exemple.

$$G(t) = B (S_{\infty} - S(t)) = \int_0^{\infty} \exp (-\nu t) g(\nu) d\nu \dots\dots\dots 24$$

La transformée inverse fournit $g(\nu)$. Les courbes $g(\ln \nu)$ (Fig. 49) se déduisent les une des autres par translation lorsque la température de polarisation T_b varie, en vertu de la relation 19. Ceci est assez bien vérifié dans un petit domaine de variation en température. B est déterminé en posant :

$$\int_0^{\infty} g(\nu) d\nu = 1$$

Soit $F(\nu)$ la fonction de répartition des charges en fonction de ν

$$F(\nu) = \int_0^{\nu} g(\nu) d\nu \quad \dots\dots\dots 25$$

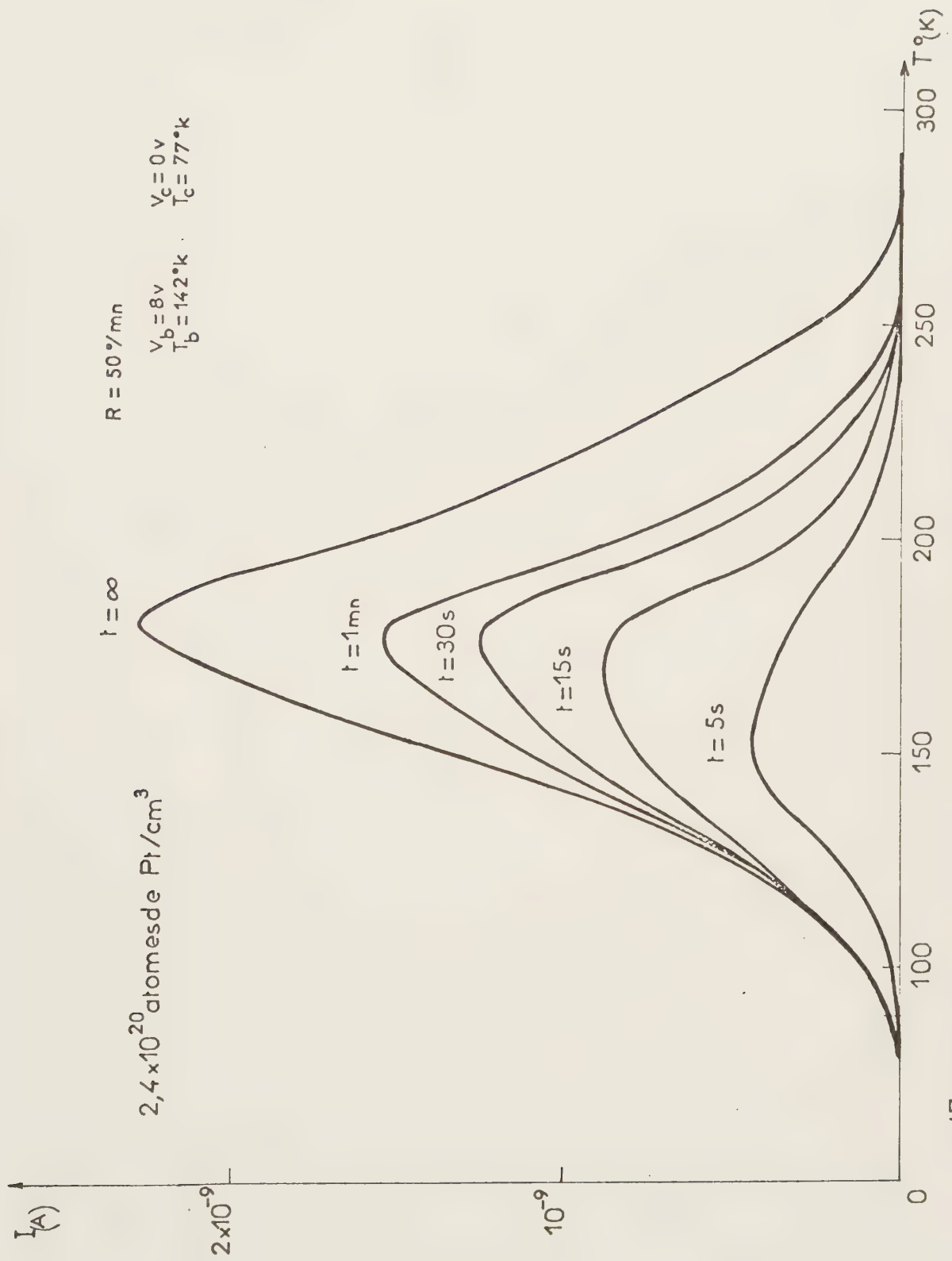


Fig.4.7 Evolution des pics H en fonction du temps de polarisation à T_b

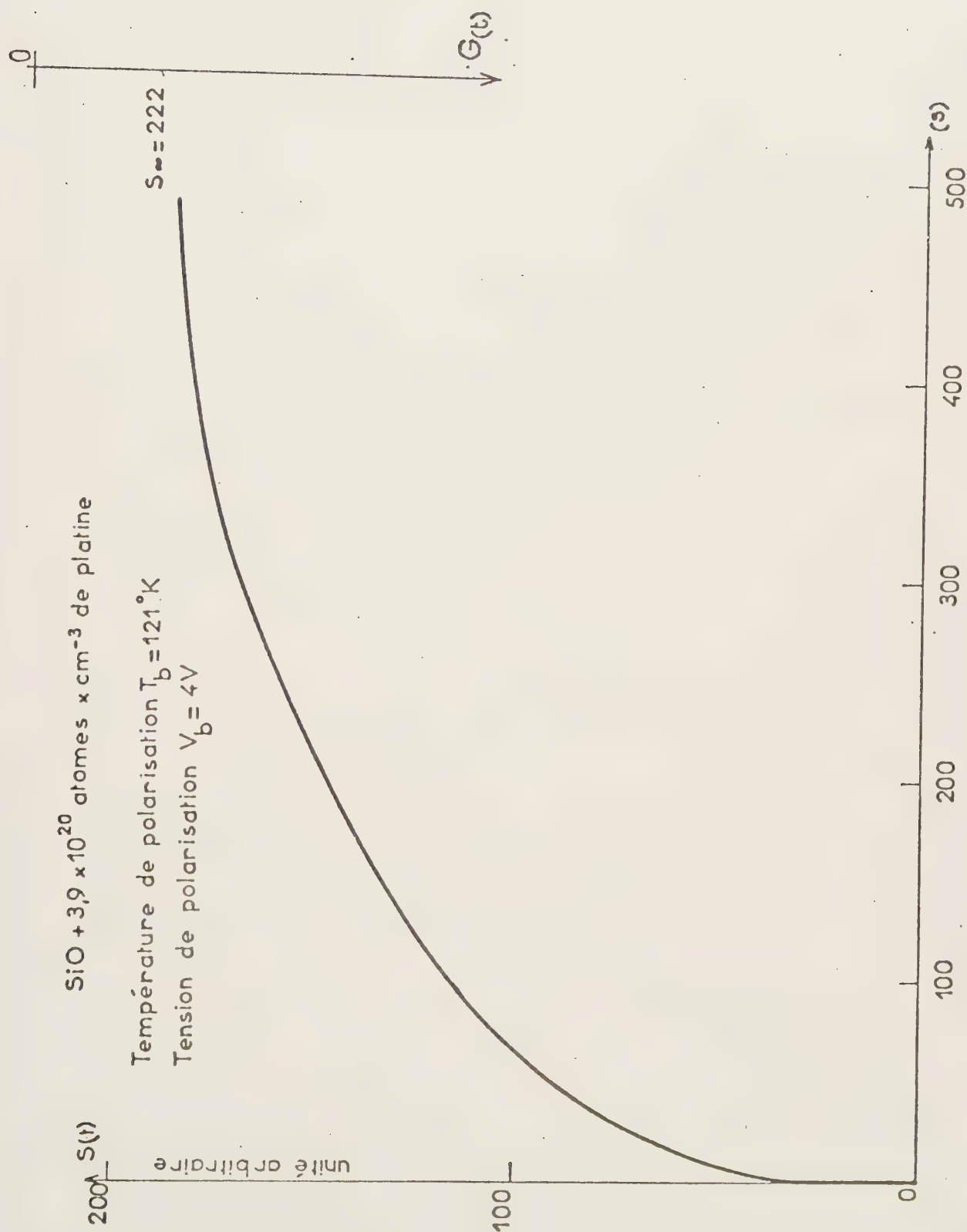


Fig. 48 Surface des pics H en fonction du temps de polarisation

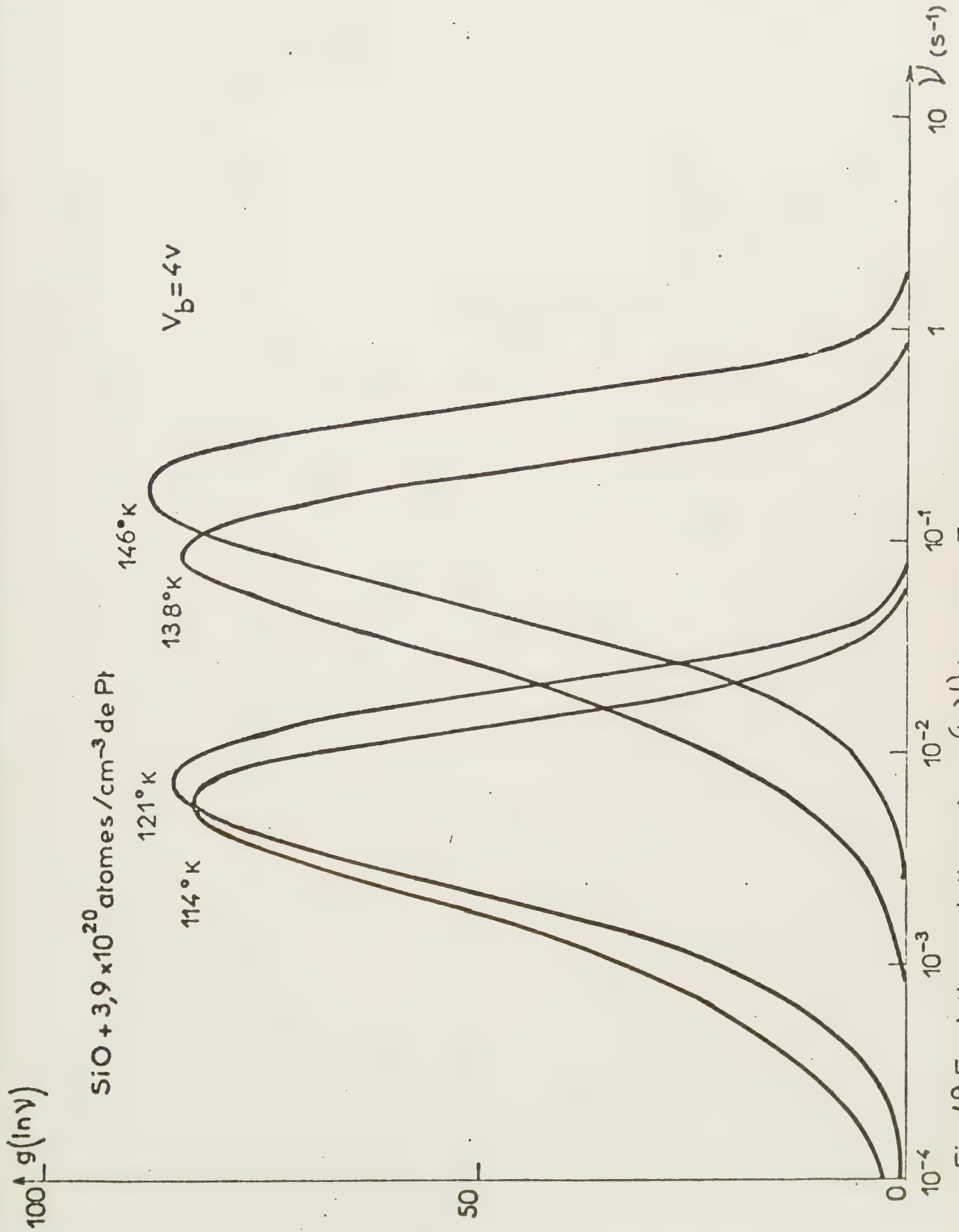


Fig. 49 Evolution relative de $g(\ln \nu)$ lorsque T_b varie

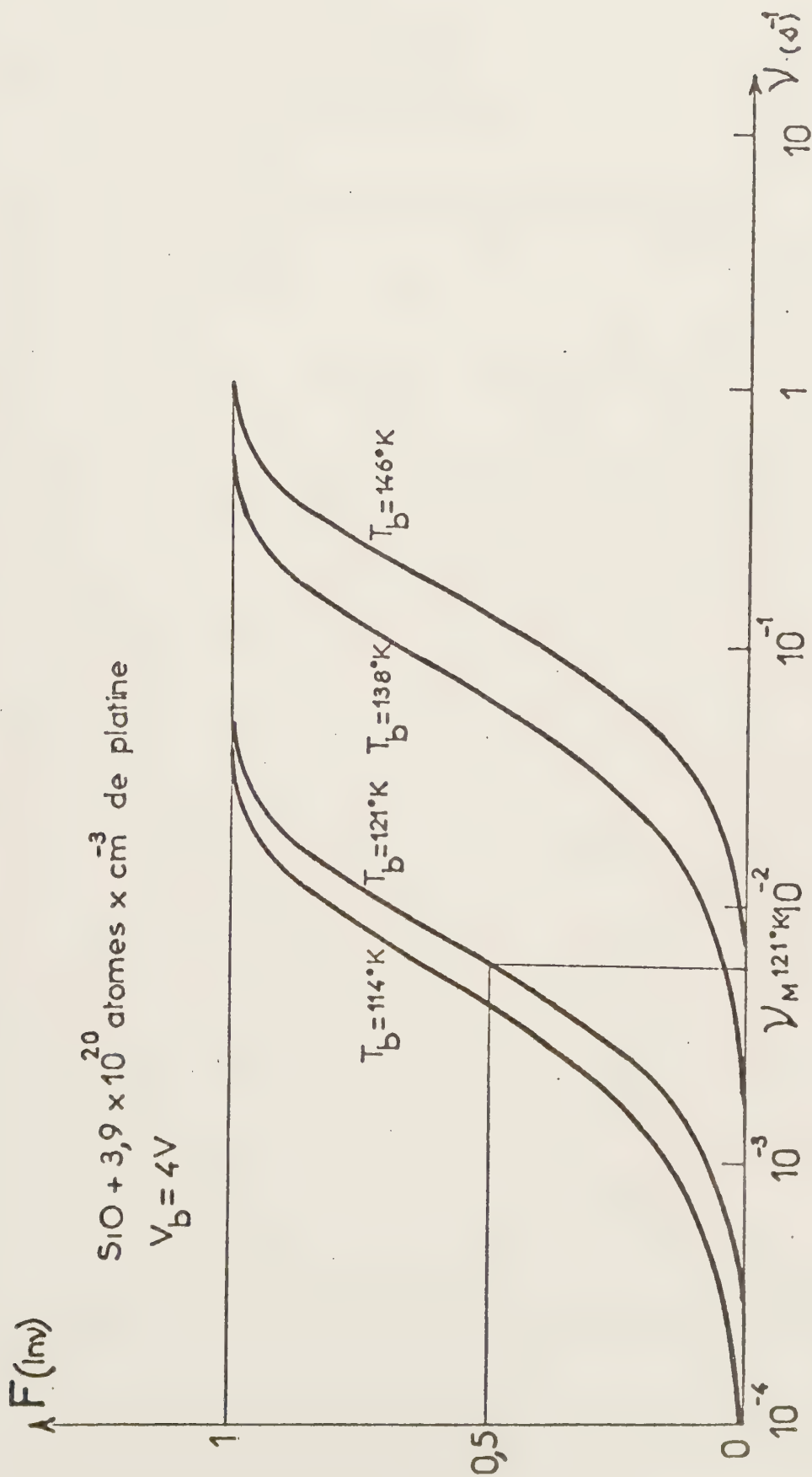


Fig. 50 Fonction de répartition des Fréquences de relaxation

$F(\nu)$ représente le nombre relatif de charges de polarisation dont la fréquence est inférieure à ν , ou bien d'après l'équation 19, le nombre relatif de charges dont l'énergie des temps de relaxation est supérieure à ϕ'' .

Nous définissons alors la valeur médiane ν_M de ν en posant : $F(\nu_M) = 0,5$. Ainsi nous évaluons $\nu_M(T_b)$, pour une valeur T_b de la température de polarisation, à l'aide de la figure 50.

Pour $\nu = \nu_M$ l'équation 19 devient :

$$\nu_M(T) = \nu_0(\phi''_M) \exp - \phi''_M/kT \quad \dots\dots\dots 26$$

où ϕ''_M est la valeur médiane de ϕ'' . A l'aide de l'équation 26 et la figure 50, on détermine la valeur de ϕ''_M (Fig. 51).

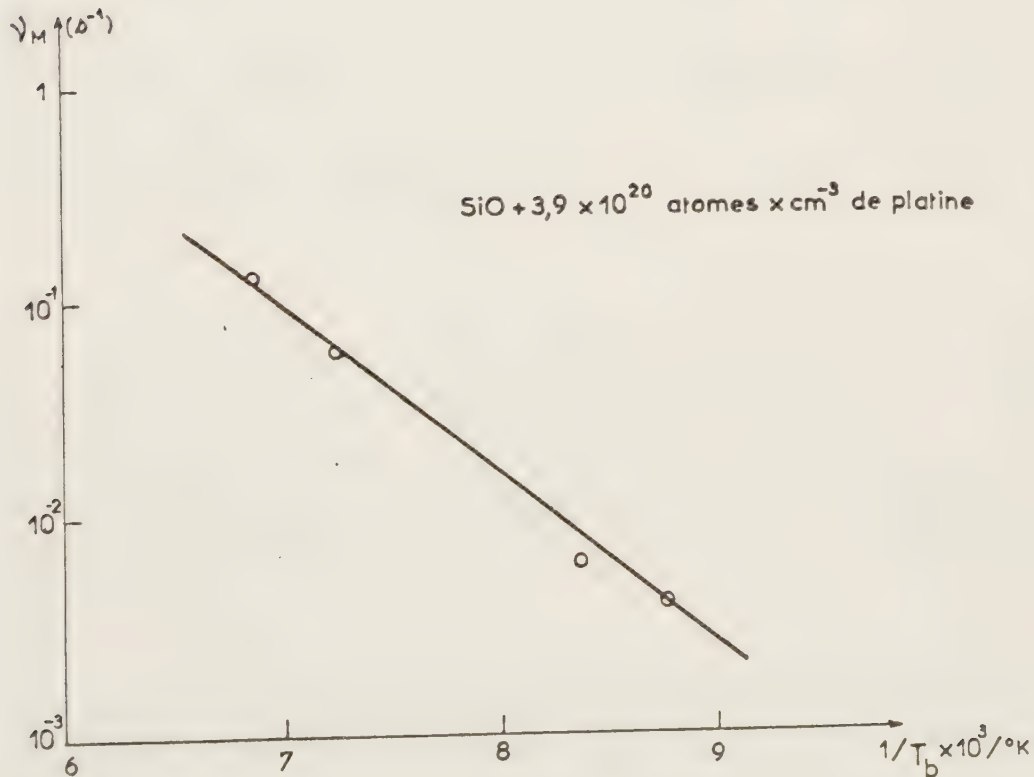


Fig.51 Détermination de l'énergie ϕ''_M à l'aide de l'évolution de ν_M en fonction de $1/T_b$

Nous pouvons comparer les valeurs de τ_D déterminées en courant alternatif pour le phénomène A de relaxation avec la valeur médiane τ_{HM} du temps de relaxation des charges thermiquement stimulées. (Tableau 3).

TABEAU III

	SiO	SiO + $2,4 \cdot 10^{20}$ atomes x cm^{-3} de Pt.	SiO + $3,9 \cdot 10^{20}$ atomes x cm^{-3} de Pt.
ϕ' à 300°K	0,455 eV	0,40 eV	0,36 eV
ϕ''_M	0,26 eV à 190°K .	0,21 eV à 175°K	0,155 eV à 130°K
τ_D à 300°K	0,5 s	$4,8 \cdot 10^{-2}$ s	$5,7 \cdot 10^{-3}$ s
τ_{HM} à 300°K	0,2 s	$2,3 \cdot 10^{-2}$ s	$5,3 \cdot 10^{-3}$ s

Les valeurs de τ_{HM} et τ_D obtenues par extrapolation coïncident suffisamment pour être confondues. Donc le phénomène de polarisation observé en courant alternatif et le phénomène de relaxation des charges thermiquement stimulées ont bien la même origine [74]. Par contre, les valeurs des énergies d'activation ϕ''_M et ϕ' ne coïncident pas, toutefois leur évolution en fonction de la concentration est voisine.

En utilisant la méthode ci-dessus il est possible de vérifier l'évolution des temps de relaxation moyens observée sur les figures 43 et 44 a et b, lorsque la tension V_b varie. Les résultats sont consignés pour un échantillon sur la figure 52. Ils confirment ce que nous avons constaté : lorsque la tension de polarisation croît les temps de relaxation sont de plus en plus faibles, c'est à dire que les pics d'intensité se développent vers les basses températures.

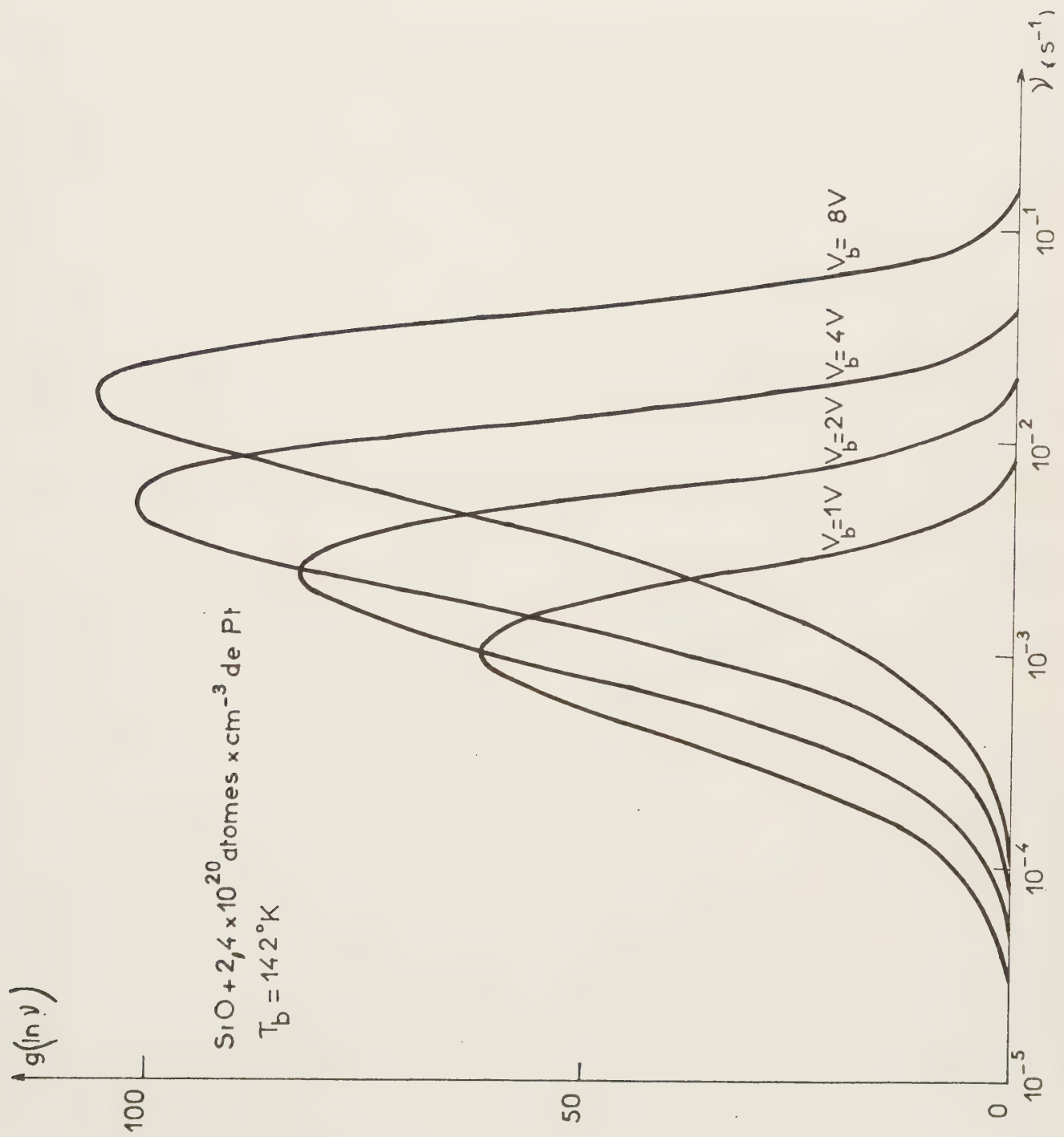


Fig52 Evolution relative de $g(\ln \nu)$ lorsque la tension de polarisation évolue

d) Influence de la vitesse de remontée en température R.

Nous vérifions sur la figure 53 que l'aire des pics H exprimée en fonction du temps de remontée en température est constante puisqu'elle représente la charge totale induite. Avec l'équation 20, lorsqu'il n'y a pas de dispersion des temps de relaxation, nous déterminons une relation entre $\tau_H(T_{\max})$ et $T_{\max}$, $T_{\max}$ étant la température correspondant au maximum du pic H. [74.]

$$\tau_H(T_{\max}) = \frac{KT_{\max}^2}{R\phi''}$$

Les écarts de quelques degrés K enregistrés pour $T_{\max}$ pour diverses valeurs de R ne nous permettent pas de vérifier les résultats précédents avec suffisamment de précision.

e) Autre méthode pour la détermination des pics de courants thermiquement stimulés.

Dans les expériences réalisées jusqu'à maintenant nous avons supposé que la tension V_c aux bornes de l'échantillon était nulle, lors de la remontée en température. En effet, la résistance d'entrée de l'électromètre est maintenue suffisamment faible pour que son produit avec l'intensité du courant thermiquement stimulé soit considéré comme négligeable (au maximum 3mV).

Il est possible d'établir des pics de courant en appliquant une tension V_c constante lors de la remontée en température [58, 75] et en fixant une différence de potentiel égale à $\pm V_c$ ou 0 comme l'indique la figure 54, à la tension de polarisation V_b . L'échantillon n'étant pas polarisé au préalable pour la courbe a, l'intensité comprend d'une part le courant de conduction en continu correspondant à la température T et d'autre part le courant de polarisation des charges initialement non polarisées. Pour la courbe b l'échantillon est initialement polarisé dans le même sens que celui du champ électrique appliqué lors de la remontée en température donc le courant enregistré est uniquement le courant de conduction. Pour la courbe c l'échantillon est initialement polarisé dans le sens inverse, le courant enregistré correspond au courant de conduction augmenté du courant de dépolarisation des charges initialement polarisées et du courant de polarisation des nouvelles charges sous l'action du champ électrique appliqué. On constate, quels que soient les échantillons, que les pics

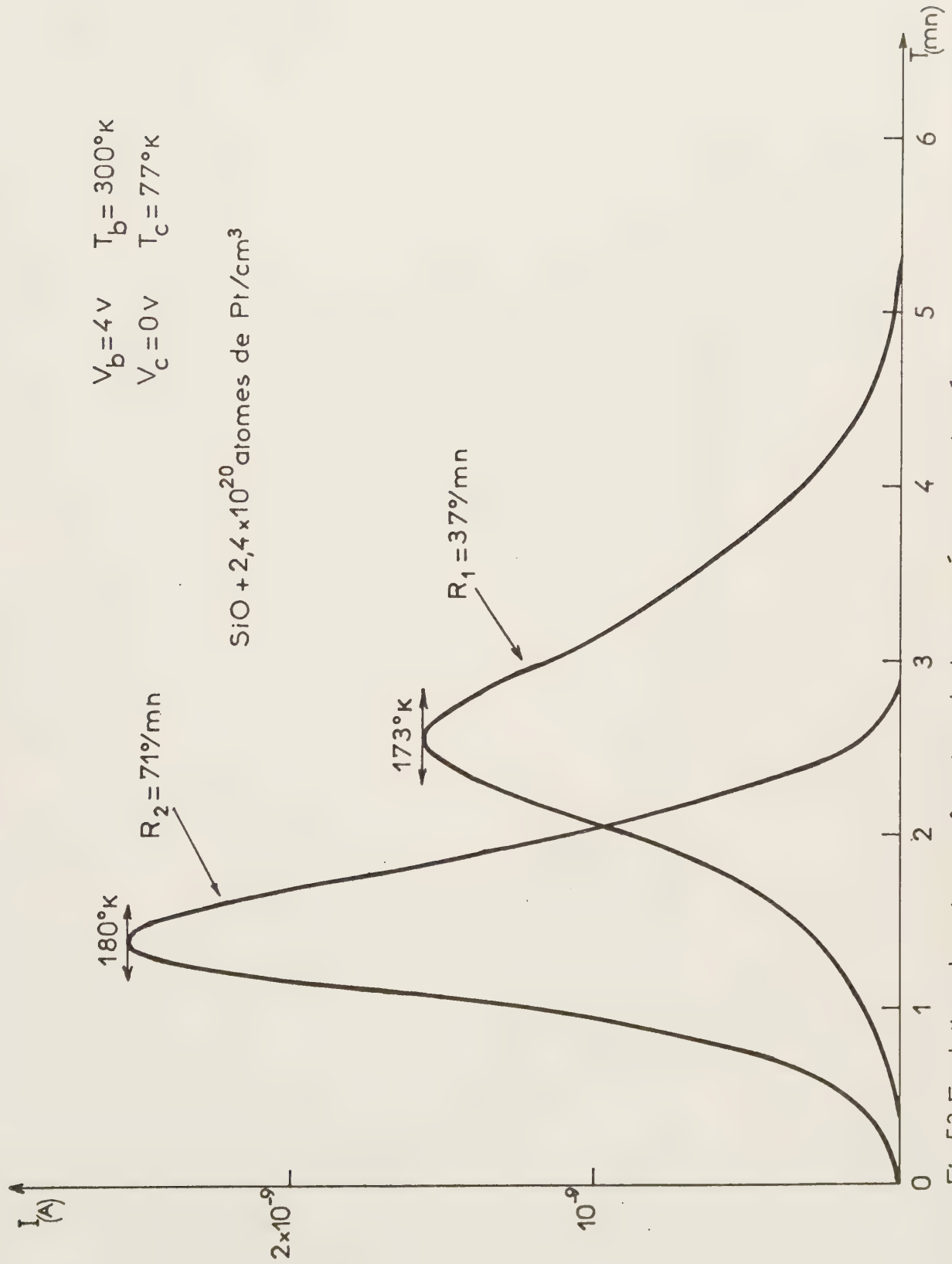


Fig.53 Evolution des pics en fonction de la température de réchauffement pour diverses vitesses R de remontée

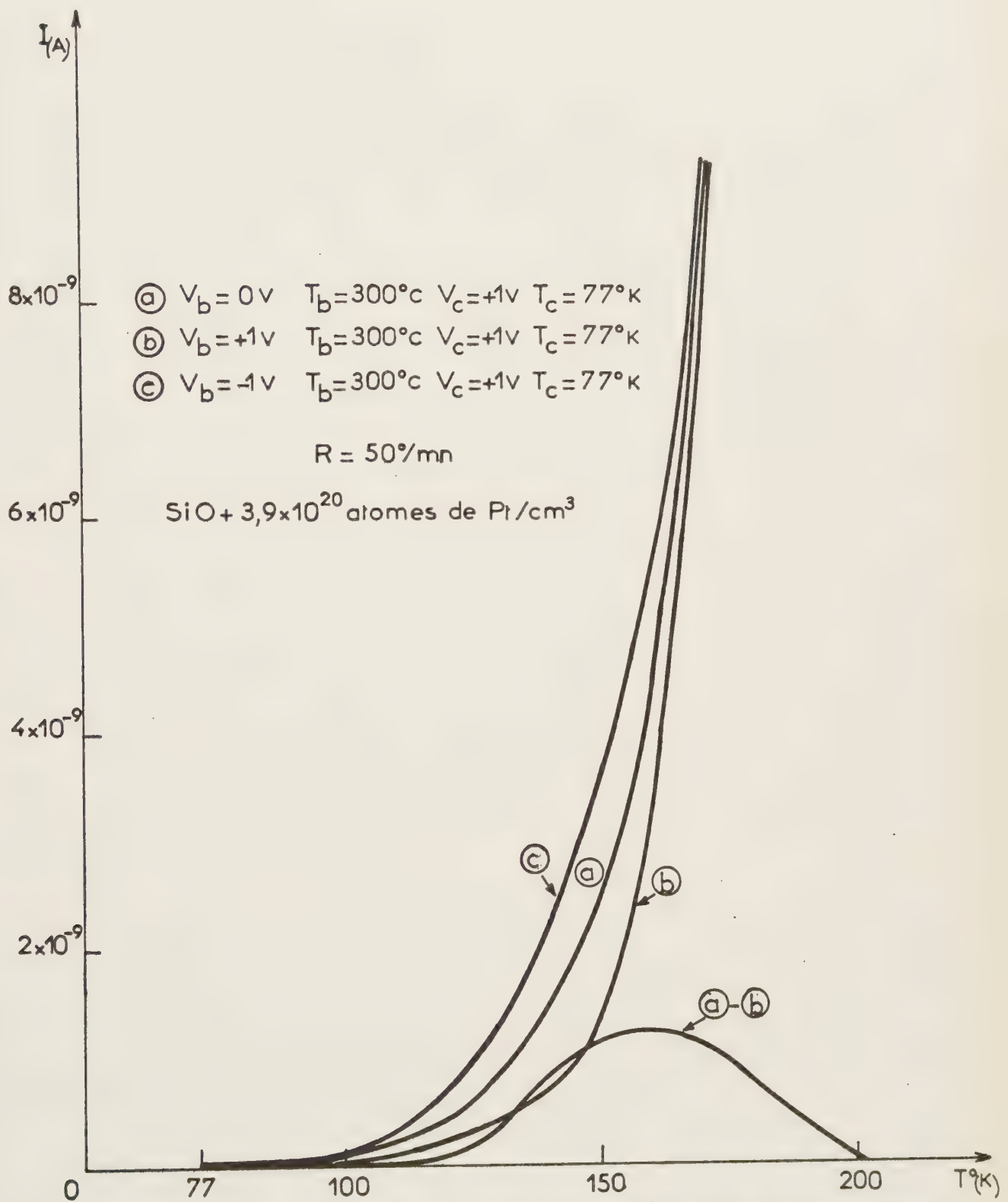


Fig.54 Intensité totale en fonction de la température pour diverses valeurs de la tension de polarisation, la tension lors de la remontée en température étant constante

formés par les courbes a - b ont des surfaces voisines des pics formés par les courbes c - a. Ces aires sont aussi voisines de celles obtenues en donnant la valeur

V_c à la tension de polarisation et un champ appliqué nul lors de la remontée en température comme dans les expériences précédentes. Là encore nous observons une bonne symétrie dans les structures lorsqu'on inverse le sens des polarisations.

f) Influence des radiations lumineuses sur les pics de courants H et I.

Il est intéressant, pour préciser la nature des polarisations A et B, d'étudier l'influence des radiations lumineuses sur les pics de courant H et I. Le montage utilisé est celui des figures 39 et 40. Nous avons utilisé comme source lumineuse une lampe à vapeur de mercure haute pression. Pour isoler seulement les raies du spectre situées dans une bande de longueur d'onde assez étroite nous avons utilisé une série de filtres (M.T.O) à couches multidiélectriques.

Sur un échantillon de SiO pur nous opérons de la même façon que dans le paragraphe IV.3-d, mais nous illuminons l'échantillon dont la contre électrode est semi-transparente, à $T_c = 77^\circ K$ juste avant la remontée en température, l'échantillon étant polarisé ou non. Les résultats sont comparés sur la figure 55 entre l'échantillon non irradié et le même échantillon illuminé par des ultra-violets, à $77^\circ K$. Si le pic I n'est pas perturbé, le pic H perd fortement de son intensité. Servini et Jonscher ont observé également [58] une décroissance du pic H sous l'effet des irradiations d'ultra-violet. Cela montre que la nature de la polarisation des pics H est différente de celle des pics I.

Sur les échantillons contenant des impuretés métalliques, nous observons le même phénomène de photo-stimulation pour le pic H (Fig. 56). Il semble que l'aire des pics H décroisse linéairement avec le temps d'irradiation (Fig. 56 et 57). nous constatons en outre (Fig. 56) que les pics se déduisent les uns des autres par affinité orthogonale. La photostimulation affecte donc dans les mêmes proportions les charges ayant des temps de relaxation faibles ou grands.

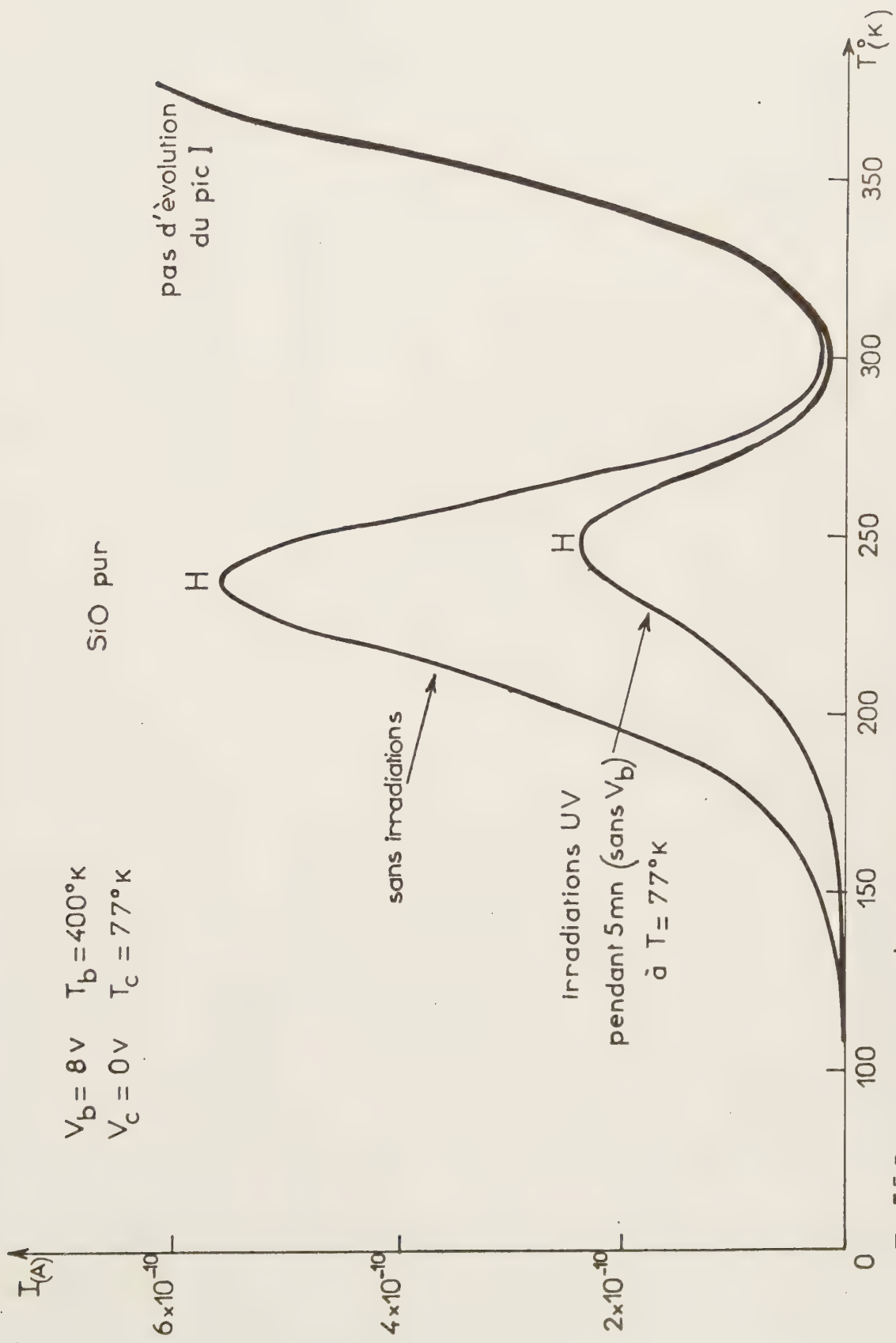


Fig.55 Influence de l'irradiation sur les divers pics

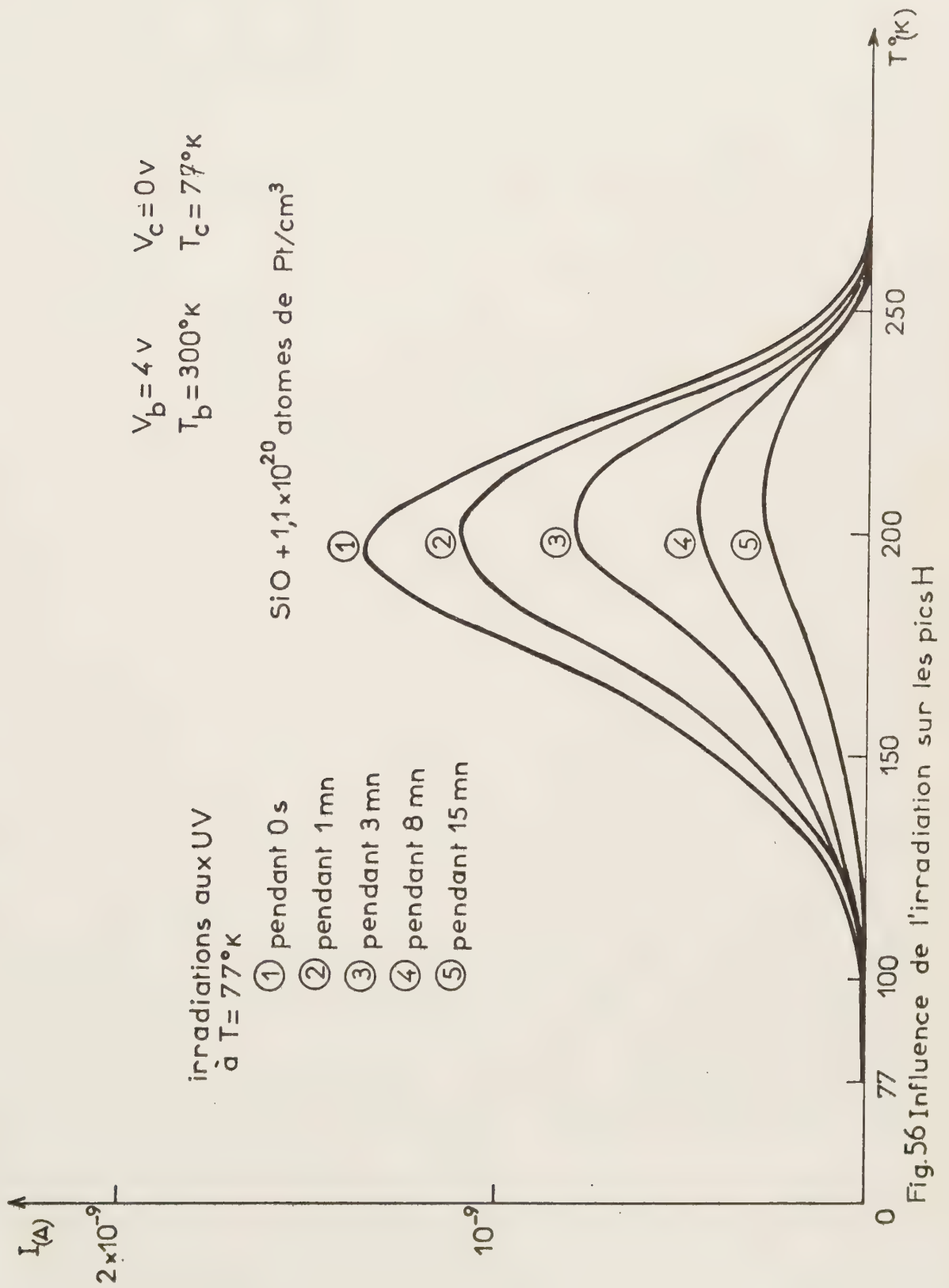


Fig.56 Influence de l'irradiation sur les pics H

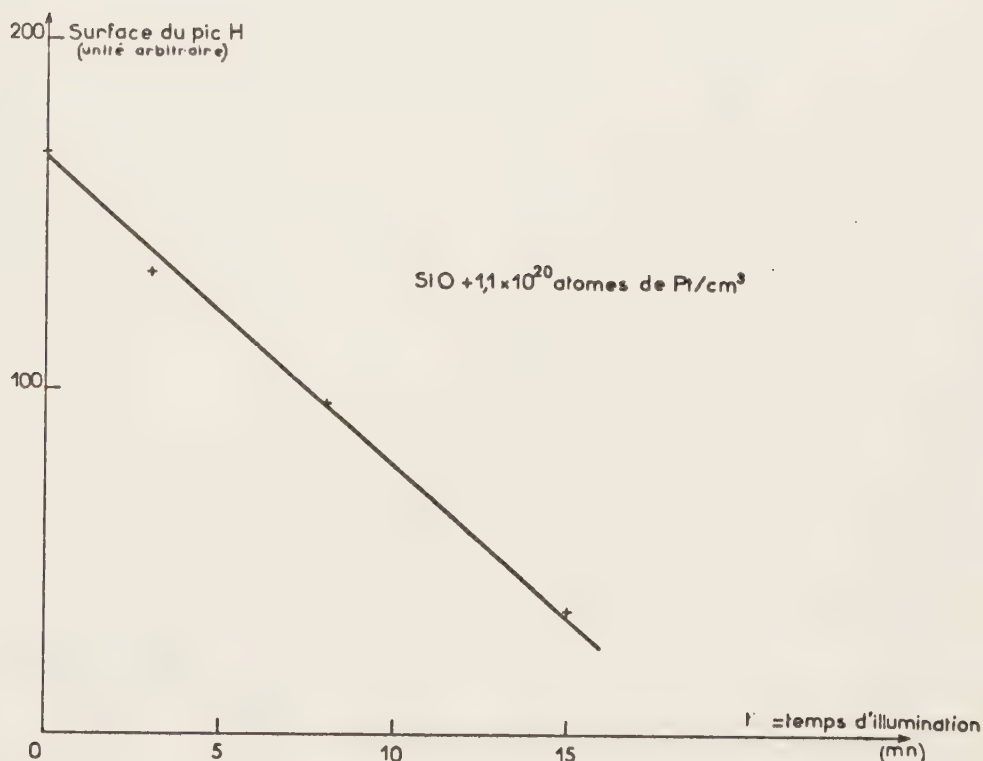


Figure 57. Evolution de l'aire des pics H en fonction du temps d'illumination .

En interposant des filtres qui laissent passer un rayonnement dont la longueur d'onde moyenne est de plus en plus grande, nous constatons que l'influence du rayonnement par photon incident s'affaiblit comme le montre la figure 58. La réponse est représentée par la diminution de l'aire du pic avec illumination par rapport à l'aire du pic sans illumination. Nous pouvons déterminer ainsi un seuil de photostimulation, E_s , en dessous duquel toute illumination pendant une durée quelconque est sans effet décelable sur le pic.

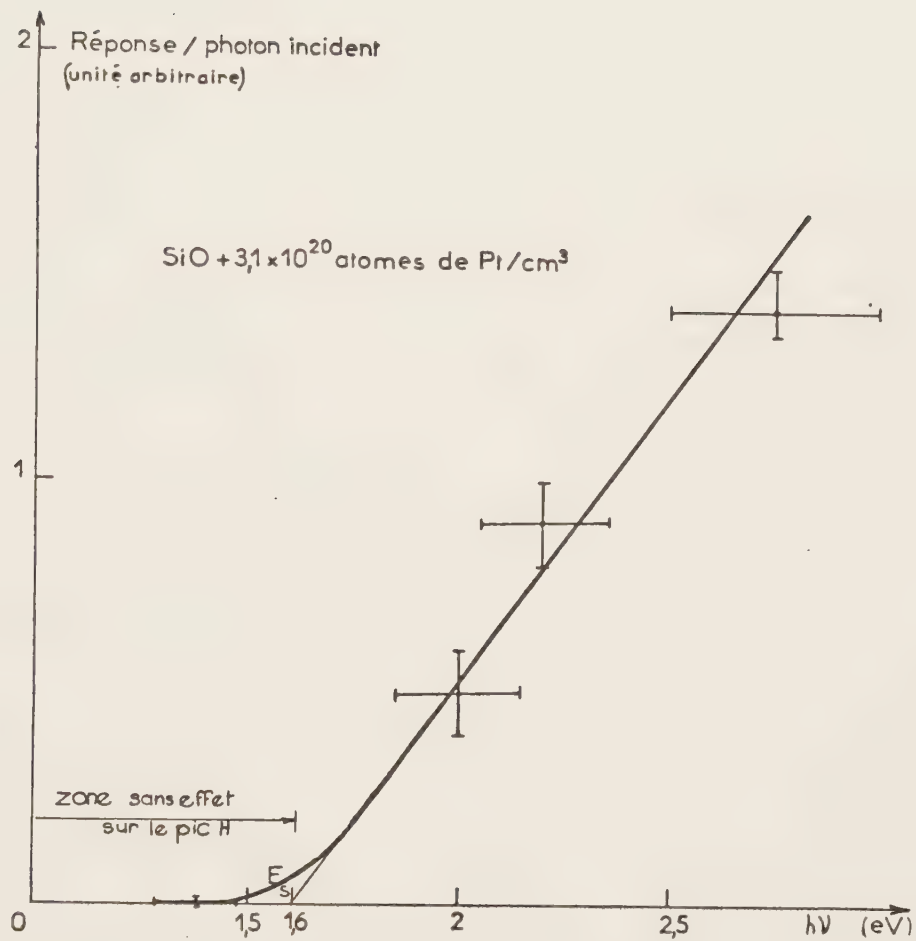


Fig.58 Détermination du seuil E_s de photostimulation à l'aide de la réduction de l'aire du pic thermiquement stimulé

Nos résultats sont suffisamment précis pour que nous en dégagions une loi de variation de E_s en fonction de la concentration en impuretés métalliques. Les impuretés métalliques abaissent le seuil de photostimulation (Fig. 59). Nous notons encore une fois que la réponse n'est pas affectée par le sens de polarisation de l'échantillon.

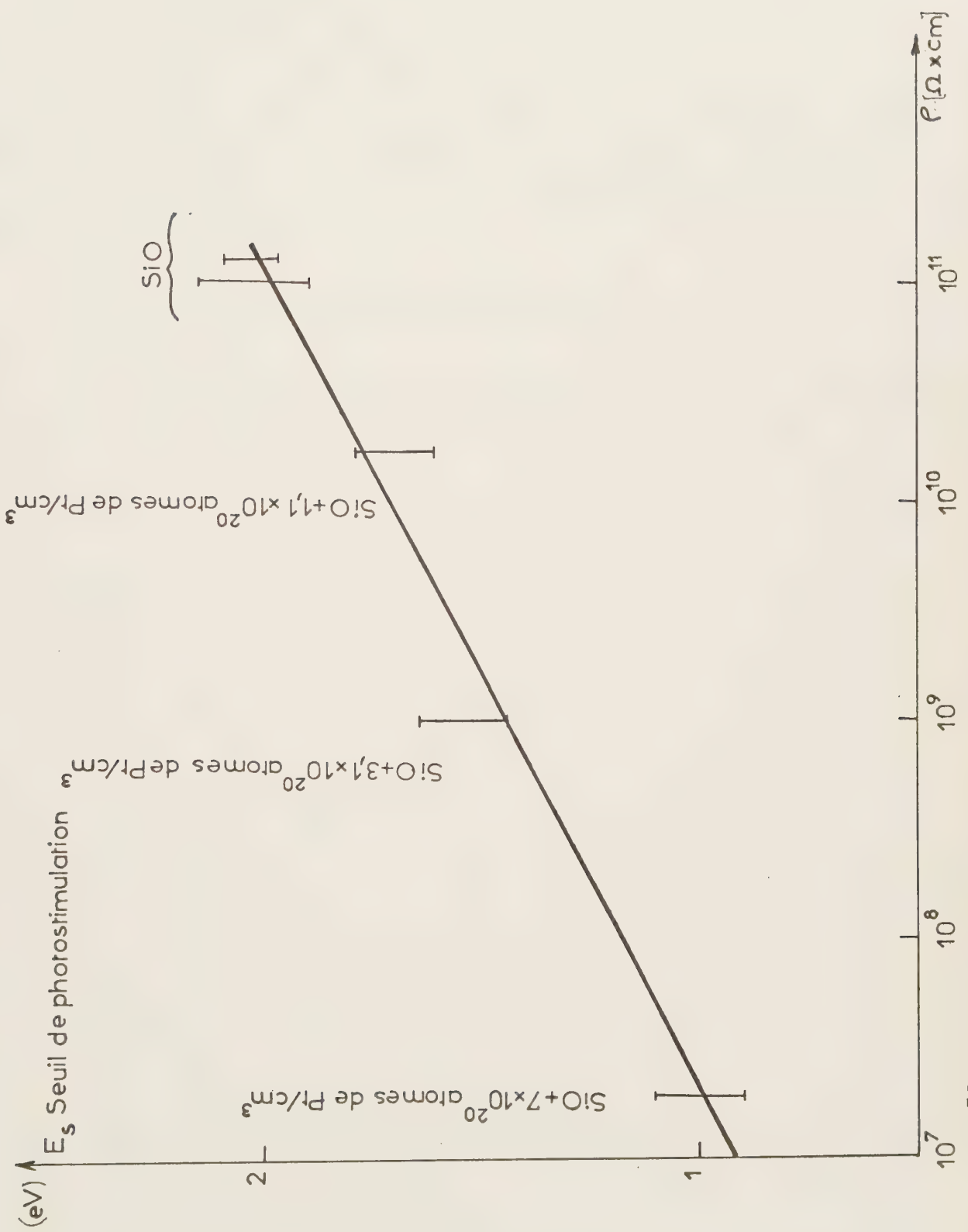


Fig.59 Seuil de photostimulation en fonction de la concentration en impuretés métalliques

REMARQUE :

Nous devons nous assurer que dans ce cas, la stimulation est directement produite par le rayonnement et non par l'élévation de température qu'il provoque. Pour cela, nous recouvrons la couche semi-transparente par une couche mate et opaque de peinture d'argent qui absorbe la chaleur engendrée par le rayonnement. Dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment, nous n'observons plus aucune modification de l'amplitude des pics H. Ceci prouve que l'élévation de température due au rayonnement n'a aucun effet décelable.

5 - Etude succincte de la photoconduction.

L'appareillage que nous avons utilisé permet de faire des mesures de photoconduction en continu. La figure 60 montre la réponse à un signal lumineux en échelon monochromatique.

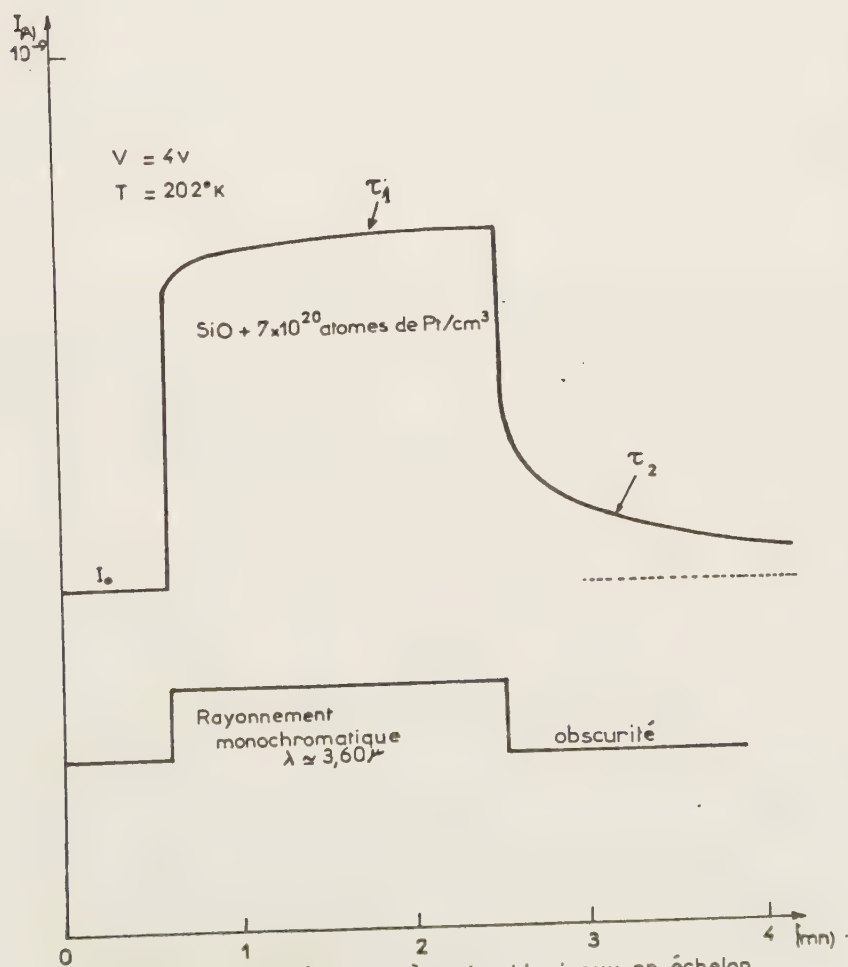


Fig.60 Réponse photoélectrique à un signal lumineux en échelon

On note, lors de l'apparition du signal, une brusque montée en intensité depuis la valeur I_0 (I_0 , intensité de l'échantillon dans l'obscurité). Ensuite l'intensité du photocourant $\Delta I = I - I_0$ tend vers un palier avec une constante de temps τ_1 de plusieurs minutes qui augmente si la température baisse et diminue si le flux de photons de même énergie augmente. Dès que s'arrête le signal optique, ΔI subit une chute brutale puis tend vers zéro avec une constante de temps τ_2 également de plusieurs minutes. Fagen et Fritzsche ont observé un phénomène semblable [75. 76] sur des chalcogénures.

Nous vérifions que les temps τ_1 et τ_2 ne proviennent pas d'un échauffement dû au rayonnement. Pour cela il suffit de déposer une couche mate de peinture d'argent sur la contre électrode et de recommencer l'expérience pour ne constater aucune évolution dans l'intensité I_0 sous l'influence du rayonnement. D'autre part, la constante de temps de la sonde lorsqu'elle est en contact avec l'azote liquide est très inférieure à τ_2 . Le thermocouple de très faible inertie calorifique, accolé à l'échantillon n'accuse aucune variation de température sous l'effet du rayonnement.

Nous avons dégagé quelques propriétés du palier ΔI_∞ du photocourant. Il augmente peu avec la température en comparaison avec I_0 . Donc s'il est intense par rapport au courant I_0 à 77°K, à la température ordinaire il lui est négligeable (Fig. 61). Cette observation a déjà été faite pour SiO pur [77].

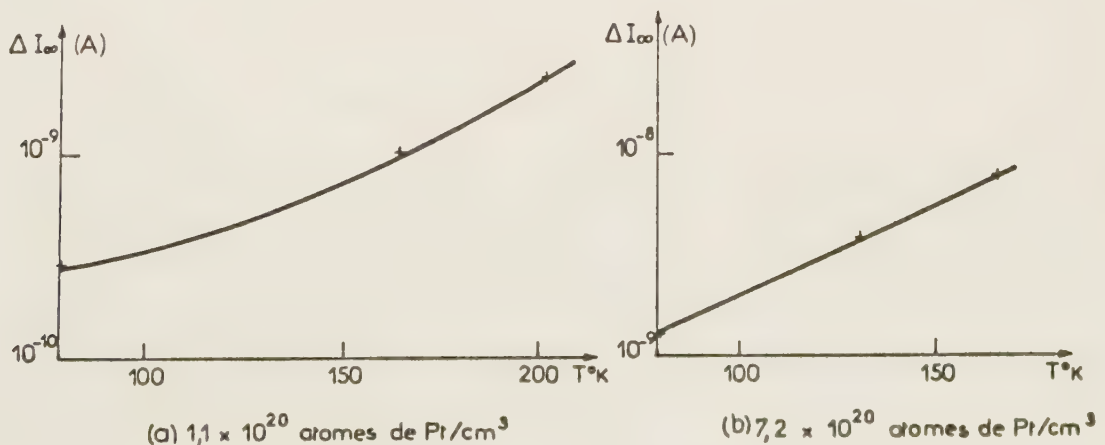


Fig. 61 Evolution du courant de photoconduction avec la température

Lorsque nous inversons le sens du champ électrique, le palier de photoconduction reste inchangé en valeur absolue, même si la contre-électrode est de nature différente de celle de l'électrode [77].

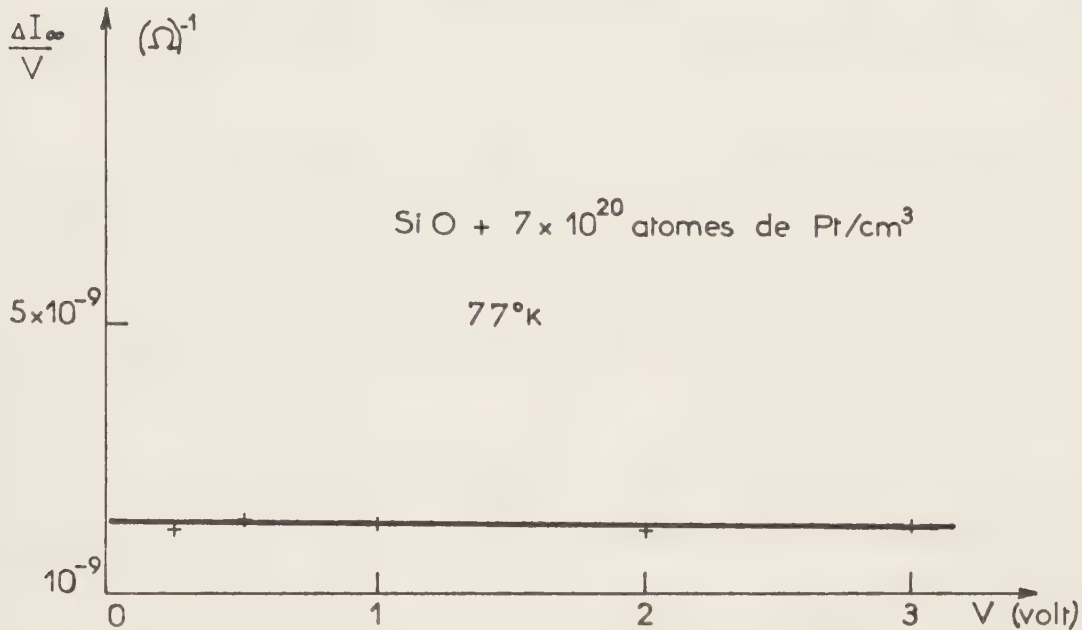


Fig.62 Indépendance de la photoconductivité avec la tension appliquée

Enfin la photoconductivité $\frac{\Delta I_{\infty}}{V}$ est indépendante du champ appliqué comme le montre la figure 62.

6 - Etude de la répartition des impuretés.

Dans une étude en microscopie électronique par transmission nous avons montré qu'il fallait atteindre 20 à 30% molaire d'impuretés de platine pour voir apparaître des agrégats métalliques noyés dans une matrice de SiO [62]. Par diffraction X ces îlots métalliques donnent des raies très diffuses. Lorsque la concentration devient inférieure à 20% molaire de platine le matériau semble homogène au microscope électronique et plus aucune raie n'apparaît aux rayons X.

Un examen de diffusion de rayons X sur des dépôts épais voisins de 20 à 40 μ de SiO, avec 2% d'impuretés métalliques, ne décèle pas d'hétérogénéité de densité correspondant à des dimensions comprises entre 20 Å et 1000 Å.

Ces résultats indiquent que le dépôt est suffisamment homogène et qu'aucune zone de séparation de phase n'apparaît. Il est raisonnable de supposer d'après la précision des mesures qu'une inhomogénéité en densité inférieure à 20% n'est pas décelable. Cela implique qu'une variation locale de 4% molaire en impureté métalliques de platine par exemple ne modifie en rien la diffusion par rapport à un corps homogène.

A une variation molaire de 4% en platine il correspond une modification relative de l'ordre de 10^6 de la conductivité d'après l'étude de la figure 22.

Il se peut que l'arrangement des atomes d'impuretés dans la matrice amorphe provoque de légères fluctuations de densité autour d'une valeur moyenne et que ces fluctuations entraînent une évolution continue de la résistivité à l'intérieur de la substance. Ce raisonnement s'applique à tous les semi-conducteurs amorphes dans lesquels apparaît une variation de la densité des sites localisés aussi bien spatiale qu'énergétique [19, 41].

RESUME DES PRINCIPAUX RESULTATS EN FONCTION
DE LA CONCENTRATION EN IMPURETES METALLIQUES.

concentration en impuretés métalliques.		SiO pur	10^{20}cm^{-3}	10^{21}cm^{-3}
courant continu	$\rho_{cc} 300^\circ \text{K}$	$10^{12} \Omega \text{cm}$	$2 \cdot 10^{10} \Omega \text{cm}$ $\rho_{cc} = \rho_o \exp [-\beta E^{1/2} + \phi] / kT$	$3 \cdot 10^6 \Omega \text{cm}$
	$\phi 300^\circ \text{K}$	0,45 à 0,47 eV	0,42 eV	0,24 eV
	β	$\beta = 1,2 \cdot 10^{-5} \text{eV} \times (V/m)^{1/2} = \text{constante.}$		
courant alternatif.		2 phénomènes de relaxation A et B	1 phénomène de relaxation A de type de Debye de temps de relaxation moyen τ_D	
	$\tau_D 300^\circ \text{K}$	1s	0,1s $\rho_{cc}(\Omega.m) = 6,3 \cdot 10^{13} \tau_D^{1,15} \text{(s)}$	$8 \cdot 10^{-5} \text{s}$ et $\tau_D = \tau_{D0} \exp [\phi' / kT]$
	$\phi' 300^\circ \text{K}$	0,46 eV	0,42 eV	0,24 eV $\phi' \approx \phi$
	σ_p	pour $F > 10^6 \text{HZ}$	$\sigma_p \approx a \omega^2$	quand la fréquence dépasse 10^6HZ σ est peu sensible à la concentration en impuretés et à la température
courant thermique-ment stimulé		2 pics I et H	1 pic H provenant d'une répartition des temps de relaxation τ_H dont la valeur médiane est τ_{HM} .	
	$\tau_{HM} 300^\circ \text{K}$	0,2s	$2,3 \cdot 10^{-2} \text{s}$ ($2,4 \cdot 10^{20} / \text{cm}^3$)	$5,3 \cdot 10^{-3} \text{s}$ ($3,9 \times 10^{20} / \text{cm}^3$)
		$\tau_{HM} \approx \tau_D$ C_o lorsque $\omega \rightarrow 0 \approx \text{tg } \delta_o$ lorsque $V_b \rightarrow 0$ Le pic H s'identifie avec le phénomène de relaxation de type A.		
Photostimulation.		sans effet sur le pic I.	Il existe un seuil de photostimulation E_S sur le pic H.	
	E_S	2,1 eV	1,85 eV ($1,1 \cdot 10^{20} / \text{cm}^3$)	1 eV ($7 \cdot 10^{20} / \text{cm}^3$)
Photo-courant	ΔI	Il existe 2 sortes de temps de relaxation. Un bref < 1 seconde et un long > 1 minute lors de l'établissement ou de la disparition du photocourant.		

V - DISCUSSION ET MODELES ENVISAGES.

1 - Modèle Macroscopique.

En accord avec Jonscher et Servini [58], l'influence des irradiations sur le pic H nous incite à supposer que ce pic est d'origine électronique alors que le pic I insensible aux irradiations semble provenir d'une polarisation par déplacement d'ions [78].

Le pic H et la polarisation de type A ne forment qu'un seul et même phénomène. Le temps τ_D de relaxation qui accompagne ce phénomène est étroitement lié à la conductivité des couches en courant continu par la formule 18 :

$$\rho_{cc} (\Omega \cdot m) \approx 6,3 \cdot 10^{13} \tau_D^{1,15} \quad , \text{ et par la figure 35 où } \phi \approx \phi' ,$$

quelle que soit la concentration en impuretés métalliques.

L'expérience montre que la conductivité en courant continu est de type électronique à cause du grand nombre de charges qui se déplacent sans altérer la conduction [79] dans le temps. Ceci laisse encore supposer que la polarisation de type A est bien de type électronique. En outre, les énergies d'activation mises en jeu sont inférieures à 0,5eV donc sont susceptibles de se rapporter d'avantage à un phénomène électronique qu'à un phénomène ionique.

Enfin il ne faut pas oublier la nature amorphe du SiO qui entraîne une microhétérogénéité [19, 43] dans le matériau. L'adjonction d'impuretés métalliques ne fait qu'accentuer cette hétérogénéité en modifiant le dopage d'une région à une autre. La conductivité moyenne évoluant comme la concentration en impuretés, les zones riches en impureté sont plus conductrices que les zones pauvres.

Les contacts sont supposés ohmiques, d'après la théorie préliminaire, et les vérifications expérimentales. Lors de l'application d'un champ électrique, une polarisation par charge d'espace [80] se produit à cause des microvariations de conduction dans le matériau (Fig. 63).

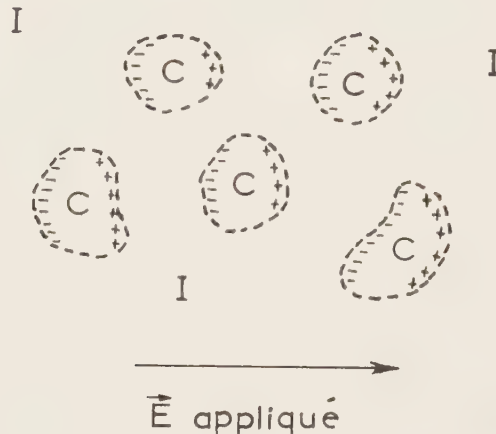


Figure 63, Effet du champ électrique appliqué dans un milieu hétérogène : les zones C sont plus conductrices que les zones I.

Il existe une évolution continue dans la conductivité entre une zone isolante et une zone plus conductrice [81]. Cette polarisation dans un diélectrique hétérogène est également observée dans certains verres [82, 83, 84, 85]. Un phénomène de polarisation de type A identique à celui de SiO est étudié par Jonscher et Argall avec Al_2O_3 amorphe [2]. Il est donc possible que la polarisation de type A que nous avons observée provienne de ces microhétérogénéités propres aux substances amorphes. Cette hypothèse permet de relier le comportement en courant continu avec celui en courant alternatif comme l'expérience semble nous le confirmer.

Le modèle le plus simple pour schématiser le circuit équivalent d'un tel matériau est représenté par le condensateur à deux couches de Maxwell-Wagner (Fig. 64) [68].

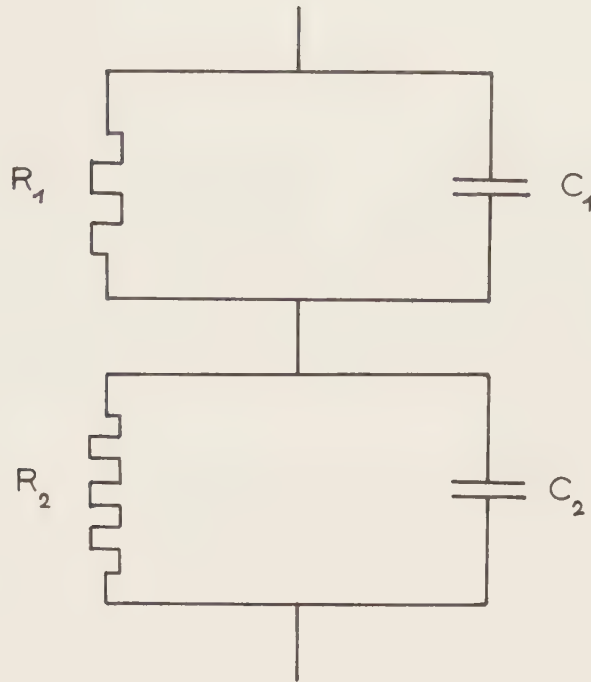


Figure 64. Circuit équivalent au modèle à deux couches de Maxwell-Wagner.

Entre deux électrodes planes d'aires égales on insère deux couches parallèles de diélectriques ayant respectivement, $\epsilon'_1, \sigma_1, d_1$ et $\epsilon'_2, \sigma_2, d_2$ comme permittivité relative, conductivité et épaisseur. L'admittance d'un condensateur est donné par l'équation :

$$Y = j\omega(\epsilon' - j\epsilon'')C_0 \quad \dots\dots\dots 28$$

à l'aide de la figure 29 par exemple, C_0 étant la capacité du système ayant le vide comme diélectrique. En identifiant l'équation 28 et la formule donnant l'admittance avec le montage équivalent de la figure 64 on obtient :

$$\epsilon' = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \quad \dots\dots\dots 29$$

$$\epsilon'' = \frac{1}{\omega C_0 (R_1 + R_2)} + \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty) \omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad \dots\dots\dots 30$$

avec

$$\epsilon_\infty = \frac{\tau_1\tau_2}{\tau C_0 (R_1 + R_2)}$$

$$\epsilon_s = \frac{\tau_1 + \tau_2 - \tau}{C_0 (R_1 + R_2)}$$

$$\tau_1 = R_1 C_1$$

$$\tau_2 = R_2 C_2$$

$$\tau = \frac{R_2\tau_1 + R_1\tau_2}{R_1 + R_2}$$

L'équation 29 est identique à celle de Debye. Il en serait de même pour l'équation 30, s'il n'y avait pas le premier terme. Ce premier terme représente justement les pertes en courant continu que nous avons retranchées (équation 12) pour observer le phénomène de polarisation de type A de Debye. Donc le modèle envisagé ici peut décrire les phénomènes de polarisation de type A.

Le modèle représenté à l'aide de la figure 64 n'est qu'une approximation très grossière. Cependant, rien ne change dans les équations 29 et 30 si chaque diélectrique comprend un grand nombre de plaques plus minces pourvu que l'épaisseur totale reste d_1 pour le premier et d_2 pour le second. Si la configuration géométrique est telle que les plaques emboîtées en série sont transformées en particules de l'un des matériaux enrobées dans la masse de l'autre, le type de relation est encore conservé mais les paramètres sont fonction de la forme des particules [86, 87, 88.]

Dans notre cas, les calculs sont encore compliqués par le fait qu'il y a une évolution continue de la résistivité dans l'échantillon depuis les centres des zones conductrices (riches en impuretés métalliques par exemple) jusqu'aux zones pauvres. Comme nous le verrons plus loin la conduction est sûrement guidée par les "ponts" entre les zones conductrices.

Un très grand nombre d'expériences prouvent [87] que les énergies d'activation pour τ_D et ρ_{cc} sont les mêmes dans les diélectriques hétérogènes formés d'oxydes, de ferrites, de carbures ou de borures. Isard [89] a montré que l'on peut relier τ_D et ρ_{cc} par l'équation 31 lorsque la conductivité évolue spatialement dans un rapport supérieur à 10.

$$\rho_{cc} \approx \epsilon_0 (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \tau_D \quad \dots\dots\dots 31$$

ϵ_0 étant la permittivité du vide. Cette équation est à rapprocher de l'équation 18 : $\rho_{cc} \approx 6,3 \cdot 10^{13} \tau_D^{1,15}$ trouvée pour l'ensemble de nos échantillons.

Dans notre cas la valeur de ϵ_0 ($\epsilon_s - \epsilon_\infty$) vaut environ $1,3 \times 10^{13}$ avec $\epsilon_s \approx 120$. Les deux coefficients ont bien le même ordre de grandeur. Il faut se rappeler que des erreurs non négligeables peuvent s'introduire dans la détermination de τ_D . La figure 35 montrant que $\phi' = \phi$ nous incite encore à utiliser ce modèle.

Le pic A de courant thermiquement stimulé est une conséquence de ce phénomène de polarisation. Sous l'action du champ électrique $E_b = \frac{V_b}{e}$ (e épaisseur des couches), l'échantillon se polarise comme l'indique la figure 63. Lorsque nous plongeons l'échantillon à la température de l'azote liquide, la conduction des charges dans les régions I et C tend vers zéro comme l'indique la formule 9. Cette charge de polarisation, figée, induit alors des charges sur les électrodes. Au fur et à mesure que la conductivité croît, lorsque la température augmente, les charges polarisées sont libérées et ainsi les charges induites se dissipent.

2 - Modèle local de conduction.

Nous considérons un domaine du matériau suffisamment petit pour que nous puissions le supposer homogène. Le nombre de liaisons dans le SiO est de l'ordre de 10^{23}cm^{-3} . Il est raisonnable de supposer qu'une liaison sur 10^2 au 10^3 [77] est ouverte faisant apparaître des niveaux localisés ça et là dans la bande interdite de l'isolant, comme nous l'avons vu dans les théories sur les semi-conducteurs.

Ceci nous conduit à estimer une densité d'états localisés moyenne de l'ordre de $10^{20} \text{cm}^{-3}(\text{eV})^{-1}$. La théorie prédit que ces niveaux se répartissent suivant des "queues" (Fig. 15 a) qui partent des bandes de valence et de conduction. Donc la densité des accepteurs est intense au voisinage de la bande de conduction et la densité des donneurs intense au voisinage de la bande de valence. Il existe également des bandes de mobilité pour les électrons et les trous, comme l'indique la figure 15b en fonction de l'énergie. A la température $T = 0^\circ\text{K}$ les électrons d'une part, remplissent complètement la bande de valence et d'autre part se répartissent dans les niveaux donneurs (Fig 65a).

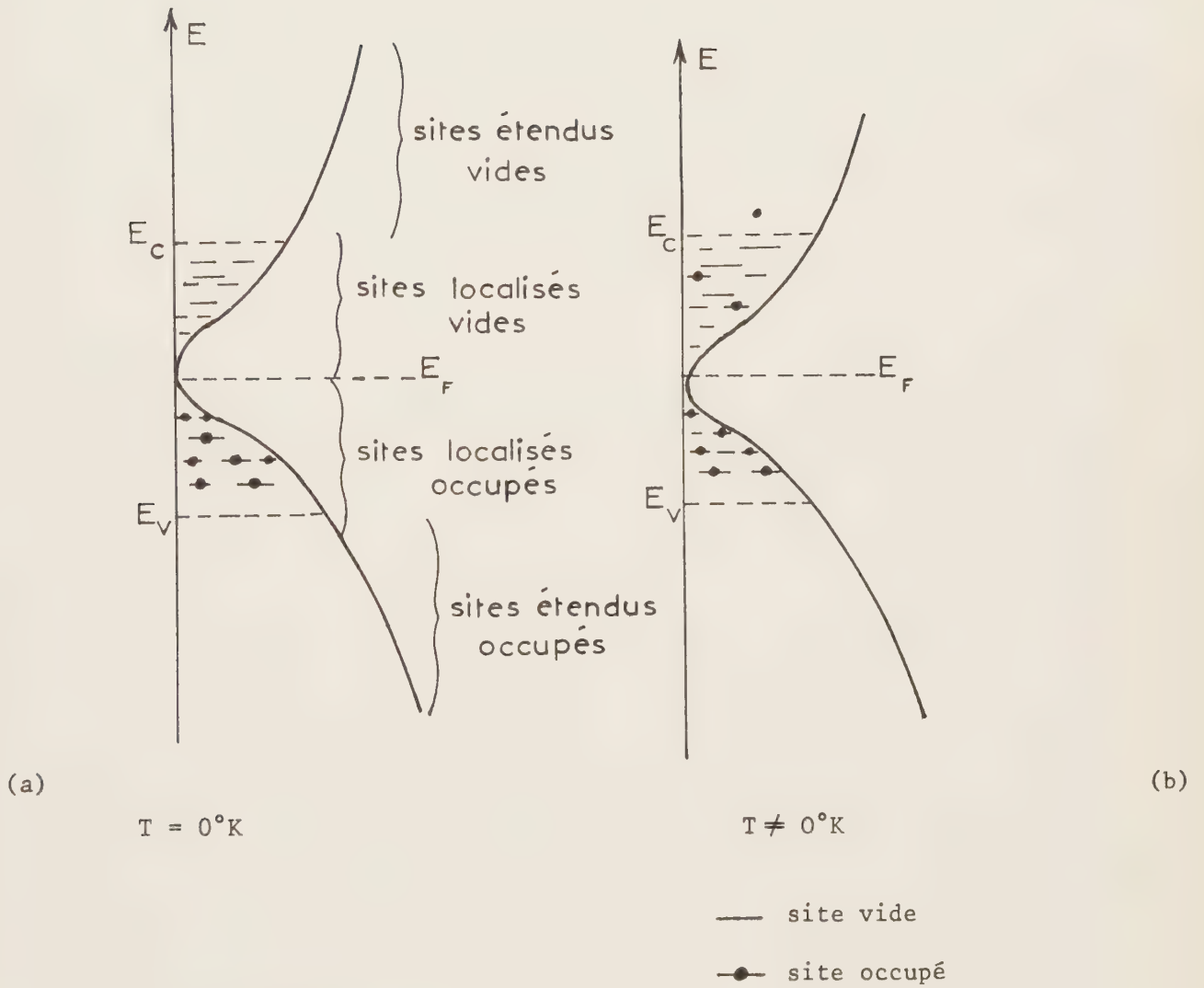


Figure 65 Répartition des électrons dans un semi-conducteur suivant la température.

Mott [25] a montré que dans ce cas l'activation thermique étant nulle, aucune conduction n'est possible.

Lorsque la température est différente de 0°K, la répartition des électrons s'établit localement comme l'indique la figure 65b, des électrons passent des sites localisés donneurs dans les sites localisés accepteurs. Le nombre de ces sites qui s'ionisent est une fraction du nombre des sites donc de l'ordre de $(10^{18} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1})$. Autour d'un centre donneur il se crée un puits de potentiel coulombien comme l'indique la figure 66. Les électrons libérés vont, si l'énergie d'activation est suffisamment importante, dans la bande de conduction ou bien, si elle est plus faible, dans les pièges accepteurs.

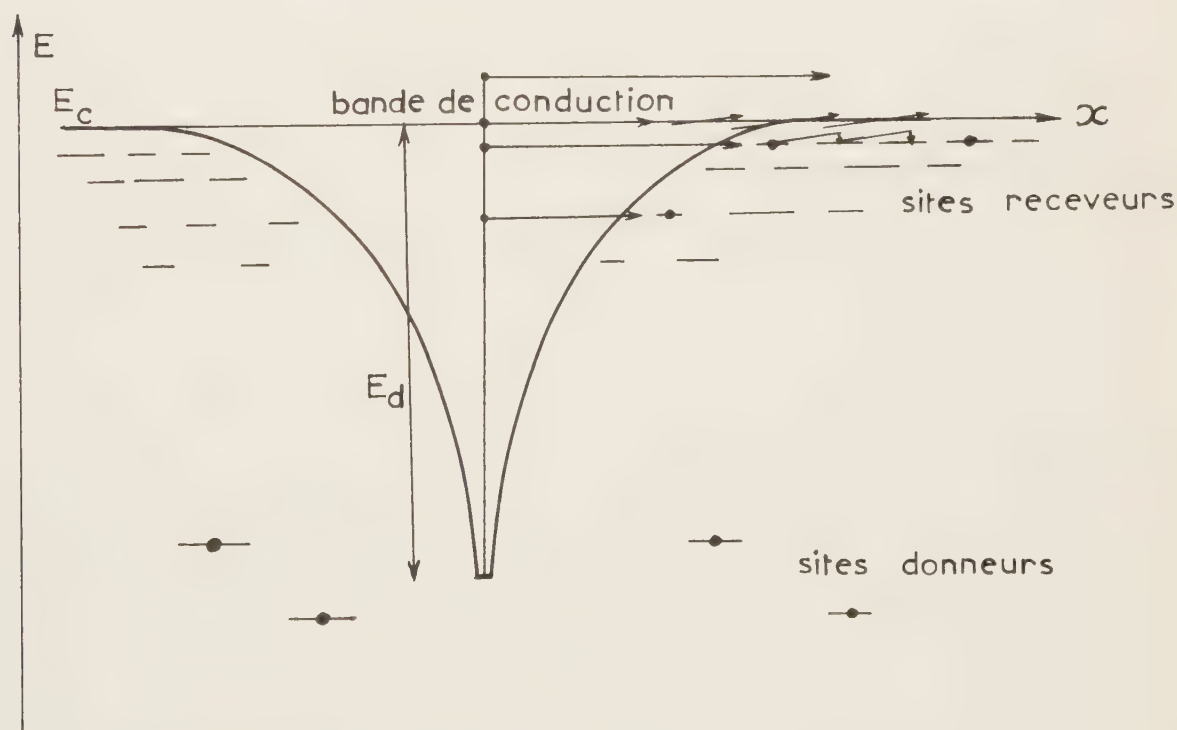


Figure 66. Puits de potentiel autour d'un site donneur vacant.

Au bord de la bande de conduction, immédiatement au dessus de la limite des états localisés, les porteurs peuvent se déplacer sans assistance thermique. Le libre parcours moyen est de l'ordre de la distance interatomique, a , et la mobilité μ a pour expression :

$$\mu_1 = K \frac{ea^2}{kT} v_{e1} \quad \dots\dots\dots 32$$

où v_{e1} est la fréquence électronique $v_{e1} \approx \frac{h}{ma^2}$ et K un coefficient qui dépend de la configuration du réseau; K est voisin de $1/6$. μ_1 est de l'ordre de $7 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$.

Dans la bande de conduction la mobilité présente la forme classique :

$$\mu_2 = \frac{e\tau}{m} \quad \dots\dots\dots 33$$

Elle est de l'ordre de $200 \text{ cm}^2/\text{V s}$.

Enfin, les électrons qui se situent dans les pièges accepteurs se déplacent par sauts thermiquement activés entre les sites [48, 91]. Dans cette région, la mobilité est activée thermiquement et est de la forme

$$\mu_3 = e v_p R^2 \exp \left[-2\alpha R \right] \exp \left[-W/kT \right] \quad \dots\dots\dots 34$$

v_p est la fréquence des phonons, W l'énergie d'activation requise pour passer d'un site à un autre (quelques centièmes d'eV), R la distance moyenne entre centres, $\exp \left[-2\alpha R \right]$ le facteur d'effet tunnel. μ_3 est de l'ordre de $10^{-5} \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. μ_3 est d'autant plus grand que R est faible, c'est-à-dire, μ_3 est prépondérant au voisinage du bord de la bande de conduction correspondant à l'énergie E_c .

Lorsque la température n'est pas très élevée, les électrons vont en majorité des centres donneurs aux sites accepteurs et très peu passent dans la bande de conduction. La conduction se fait donc principalement à l'aide de la mobilité μ_3 . Si E_D est le niveau moyen des sites donneurs et E_A le niveau moyen des électrons piégés à la température T la conductivité par saut est de la forme :

$$\sigma_3 \approx e \mu_3 N_3 \exp \left[- \frac{(E_3 - E_D) + (E_3 - E_A)}{2 kT} \right] \quad \dots\dots 35$$

où N_3 est une constante proportionnelle au nombre d'électrons se déplaçant avec la mobilité μ_3 et E_3 le niveau moyen des électrons de conduction avec la mobilité μ_3 à la température T . D'après ce qui précède E_3 est inférieur à E_C mais supérieur à E_A puisque la mobilité croît avec E (Fig. 67). Donc en identifiant l'équation 35 à l'équation 9, nous obtenons l'énergie d'activation $\phi = E_3 - \frac{E_A + E_D}{2}$

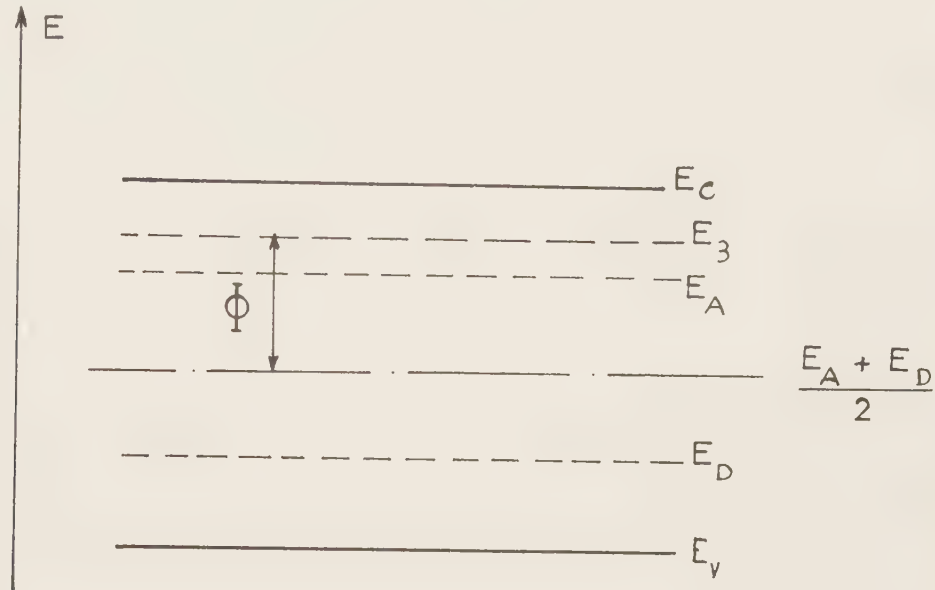


Figure 67. Position relative des niveaux moyens d'énergie.

A basse température E_3, E_A et E_D sont proches les unes des autres. Au fur et à mesure que la température augmente E_A s'élève et E_D s'abaisse mais $\frac{E_A + E_D}{2}$ ne varie guère si la disposition des sites donneurs et receveurs est sensiblement symétrique par rapport à cette énergie. Par contre, E_3 augmente et l'énergie d'activation ϕ croît. C'est ce qu'indique la figure 24 par exemple.

Ensuite, si la température augmente encore, la conduction par bande, ou au voisinage de la bande de conduction est la plus importante. La conductivité prend la forme 36 :

$$\sigma_2 = e\mu_2 N_2 \exp \left[- \frac{2E_C - (E_A + E_D)}{2kT} \right] \quad \text{même si le nombre de porteurs}$$

dans la bande de conduction est plus faible que le nombre d'électrons piégés car $\mu_2 \gg \mu_3$.

ϕ est alors représenté par $E_C - \frac{E_A + E_D}{2}$ voisin de 0,5eV à haute température. Si E_A est voisin de E_C nous obtenons $2\phi = E_C - E_D$.

La conductivité évolue, pour tous les échantillons, à l'aide d'une loi (formule 11) faisant intervenir le champ électrique et non la tension V et l'épaisseur e de l'échantillon. Il semble donc que la conduction ne soit pas contrôlée en moyenne par une charge d'espace [79]. En effet, s'il en était ainsi la conductivité dépendrait nécessairement des deux variables indépendantes V et e . Les charges d'espace que nous faisons intervenir dans le paragraphe précédent (V.1) sont localisées et nulles en moyenne.

D'autre part, la théorie et l'expérience tendent à montrer que le contact électrique entre les électrodes et l'isolant est ohmique. Ceci permet de négliger l'effet de champ dans les barrières de Schottky.

Etudions maintenant l'influence du champ électrique sur la conductivité à l'aide du modèle précédent. La figure 66 est alors remplacée par la figure 68. Le champ électrique abaisse l'énergie d'activation des électrons de conduction; c'est l'effet Poole-Frenkel [92, 93].

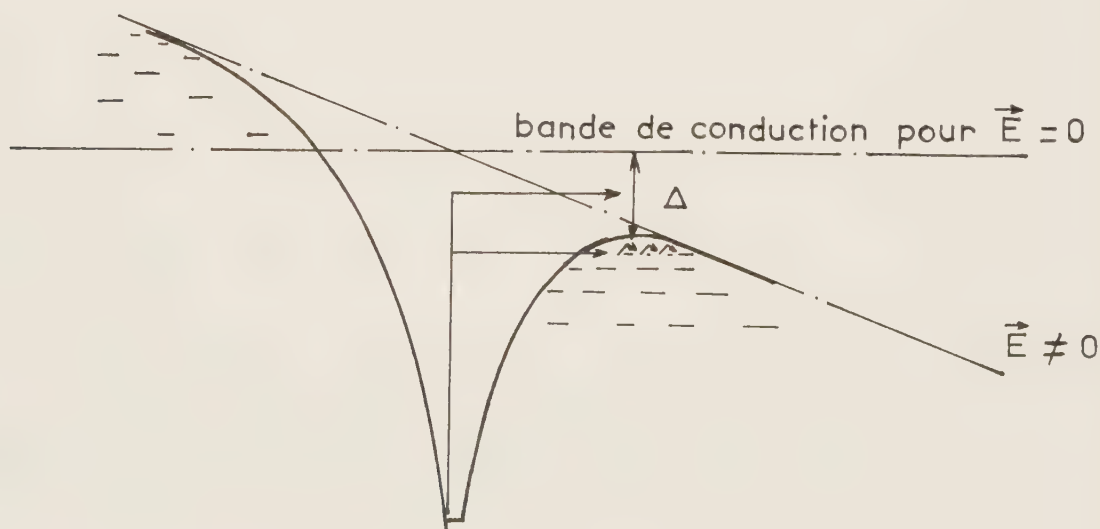


Figure 68. Abaissement de la hauteur d'un puits de potentiel coulombien par application d'un champ électrique.

Simmons [94] montre que, lorsque le nombre d'électrons piégés est grand devant le nombre d'électrons libres (ce qui peut être le cas ici), l'énergie d'activation ϕ diminue d'une quantité $\Delta = \left(\frac{e^3}{4\pi\epsilon_0\epsilon_\infty}\right)^{1/2} E^{1/2}$.

En identifiant avec (11) on obtient :

$$\left(\frac{e^3}{4\pi\epsilon_0\epsilon_\infty}\right)^{1/2} = \beta \quad \dots\dots\dots 37$$

où e est la charge de l'électron.

Si $\epsilon_\infty = 5$, β vaut $1,7 \cdot 10^{-5} \text{ eV (m/V)}^{1/2}$. Nous avons trouvé une valeur de $1,2 \cdot 10^{-5} \text{ eV (m/V)}^{1/2}$. Cette grandeur caractéristique, indépendante en particulier de la concentration en impuretés métalliques, n'est valable que si le champ est suffisamment intense ; en effet, aux faibles champs, l'interaction de chaque centre ionisé est plus intense que l'effet du champ électrique et la conduction est ohmique (Fig. 26).

Tous les raisonnements faits jusqu'à maintenant sont valables aussi bien pour SiO pur que pour SiO contenant des impuretés métalliques. Seules les grandeurs de ρ et ϕ changent. L'adjonction d'impuretés métalliques crée de nouveaux sites et augmente encore le désordre car un atome d'impureté risque de contrarier des liaisons entre Si et O mais peut en provoquer d'autres en particulier avec lui-même. Kolomiets montre [94, 95, 96] que l'adjonction d'impuretés métalliques dans des semi-conducteurs amorphes (chalcogénures), dans des proportions que nous avons expérimentées, diminue la largeur de la pseudo-bande interdite déterminée par absorption optique de plusieurs dixième d'eV. Il est raisonnable comme nous allons le voir dans le paragraphe suivant, de penser qu'il en est de même avec le monoxyde de silicium. Le rapprochement de la bande de conduction et de la bande de valence contribue alors, à la diminution de la valeur de ϕ comme l'indique la figure 25.

Si le nombre de sites augmente avec les impuretés, la distance R entre les sites diminue et la mobilité μ_3 augmente, comme ϕ diminue simultanément, la conductivité, à cause de ces deux raisons, croît (Figure 22).

L'évolution de la conductivité en fonction de la fréquence (Fig. 32 et 37) est interprétée par plusieurs auteurs [97, 98, 99] comme étant due à un phénomène de sauts entre les états localisés au voisinage du niveau de Fermi. On montre qu'à moyenne fréquence [97, 98] σ_p évolue comme $\omega^{0,8}$ et à haute fréquence [99] comme ω^2 .

3 - Modèle général concernant la conduction et les bandes d'énergie.

SiO étant amorphe il y a une hétérogénéité spatiale et énergétique dans la répartition des sites d'impuretés. L'adjonction d'impuretés métalliques ne fait qu'accroître cette hétérogénéité. D'autre part, la variation de la concentration en Si et en impuretés métalliques modifie localement la hauteur E_G de la pseudo bande interdite. La représentation typique de l'énergie des bandes en fonction de la distance à l'intérieur du semi-conducteur peut être schématisée par la figure 69 [81].

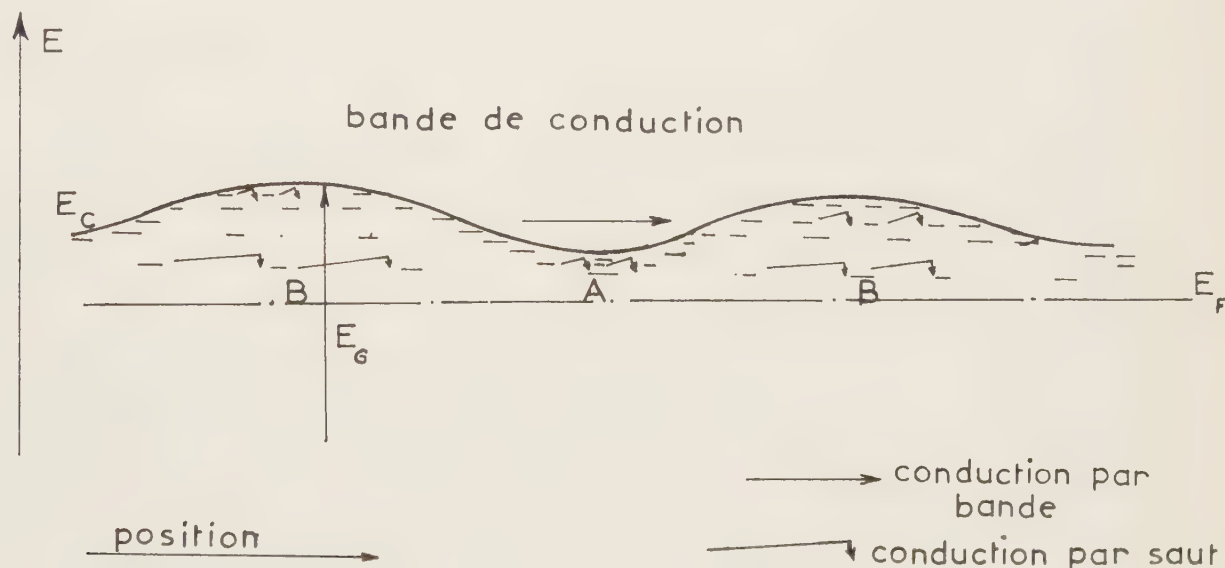


Figure 69 Fluctuations de la bande de conduction dues à l'hétérogénéité.

La zone A et la zone B représentent des zones sensiblement homogènes dans un petit domaine et sont semblables au milieu précédemment étudié.

A la température T , différente de 0°K , la conduction dans la région A se fait assez facilement par bande alors que dans la région B la conduction se fait plutôt par sauts avec une mobilité semblable à μ_3 . Donc la mobilité totale à travers tout l'échantillon est commandée par des régions de type B c'est-à-dire les régions dont la mobilité est la plus faible.

Même lorsque la température tend vers zéro, la mobilité par sauts dans la région A est plus importante que celle dans la région B puisque le niveau de Fermi est plus proche de la bande de conduction donc les sites sont plus proches les uns des autres d'après la figure 65 par exemple. Une charge passe d'une région conductrice à une autre région conductrice en prenant le chemin le moins résistant. D'un bout à l'autre de l'échantillon la conductivité passe par une valeur minimale σ_m sur le chemin emprunté par une charge. Nous définissons la conductivité critique σ_c [19] comme étant la borne supérieure de la conductivité σ_m de tous les chemins traversant l'échantillon.

$$\sigma_c = \text{Sup} \{ \sigma_m \} \text{ pour tous les chemins traversant l'échantillon. } \quad 38$$

Topologiquement cela veut dire que les régions pour lesquelles σ est plus grand que σ_c sont isolées et que les régions pour lesquelles σ est plus petit que σ_c se chevauchent (Fig. 70). Ce sont donc les régions où $\sigma = \sigma_c$ qui affectent le plus le comportement de la conduction dans l'échantillon, et la conductivité moyenne est sensiblement proportionnelle à σ_c . Le comportement de σ est analogue à celui de σ_c , donc identique au comportement de la conductivité déterminée dans le chapitre précédent en particulier lorsque T , E ou bien même ω , varient.

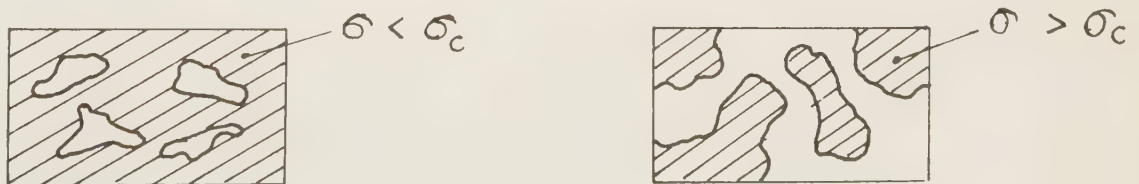


Figure 70. Pour aller d'un bout à l'autre de l'échantillon les charges traversent obligatoirement des régions dont la conductivité est voisine de σ_c .

A partir de ce modèle, nous allons expliquer succinctement le comportement en photoconduction et photostimulation ainsi que l'évolution des pics H et de C_p avec la tension de polarisation.

Dans la formule $\rho_{cc} = \epsilon_0(\epsilon_s - \epsilon_\infty)\tau_D$ 31

il serait préférable de remplacer la moyenne ρ_{cc} de la résistivité par une résistivité critique ρ_c plus petite que ρ_{cc} . Il se peut que la valeur ainsi trouvée pour $(\epsilon_s - \epsilon_\infty)$ approche de plus près la réalité. La répartition de σ_c autour d'une certaine valeur moyenne à l'intérieur de tout l'échantillon permet de comprendre la répartition de τ_D et τ_H (Fig. 31, 49, 52).

L'augmentation du champ électrique accroît la polarisation à travers l'échantillon comme l'indique la figure 45 par exemple. L'accroissement de la tension augmente considérablement le courant de conduction continu à cause de l'effet Poole-Frenkel ce qui limite toutefois l'accroissement de la polarisation par dissipation d'une partie des charges. La polarisation est donc linéaire pour les faibles champs puis croît moins vite par la suite (Fig. 38 et 45).

Lors de la polarisation dans l'étude des courants stimulés, la neutralité électrique en tout point du cristal n'est plus respectée; il en est donc de même lors de la remontée en température. Si le champ total à travers tout l'échantillon est nul au moment de la remontée, puisque l'échantillon est en court circuit, localement, il existe des champs électriques variables spatialement dont on peut estimer l'ordre de grandeur moyen comme étant celui du champ initialement appliqué.

La conductivité locale augmente donc à cause de l'effet Poole-Frenkel produit par des champs localisés lorsque le champ de polarisation croît. La valeur de τ_H qui évolue comme la résistivité (équation 31) diminue si le champ de polarisation s'accroît, (Fig. 52 et 71). On détermine ainsi le coefficient de l'effet Poole Frenkel β^* . A l'aide de la figure 71 on trouve $\beta^* = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ eV (m/V)}^{1/2}$ ce qui est bien une valeur ayant même ordre de grandeur que celle trouvée en courant continu. Ceci peut également expliquer la répartition des valeurs de τ_H et de ϕ'' puisqu'au cours de la relaxation des charges, les champs locaux diminuent. Ainsi les dernières valeurs de ϕ'' trouvées à l'aide de la figure 44, ϕ''_L , représentent les valeurs réelles des énergies d'activation des charges thermiquement stimulées. Elles sont supérieures aux valeurs de ϕ''_M correspondantes (tableau IV) et proches des valeurs de ϕ' .

TABLEAU IV.

	SiO	SiO + $2,4 \cdot 10^{20}$ atomes cm^{-3} de Pt.	SiO + $3,9 \cdot 10^{20}$ atomes cm^{-3} de Pt.
$\phi' \text{ à } 300^\circ\text{K}$	0,455 eV	0,40 eV	0,36 eV
ϕ''_{M}	0,26 eV à 190°K	0,21 eV à 175°K	0,155 eV à 130°K
ϕ''_{L}	0,435 eV à 240°K	0,39 eV à 230°K	0,308 eV à 170°K

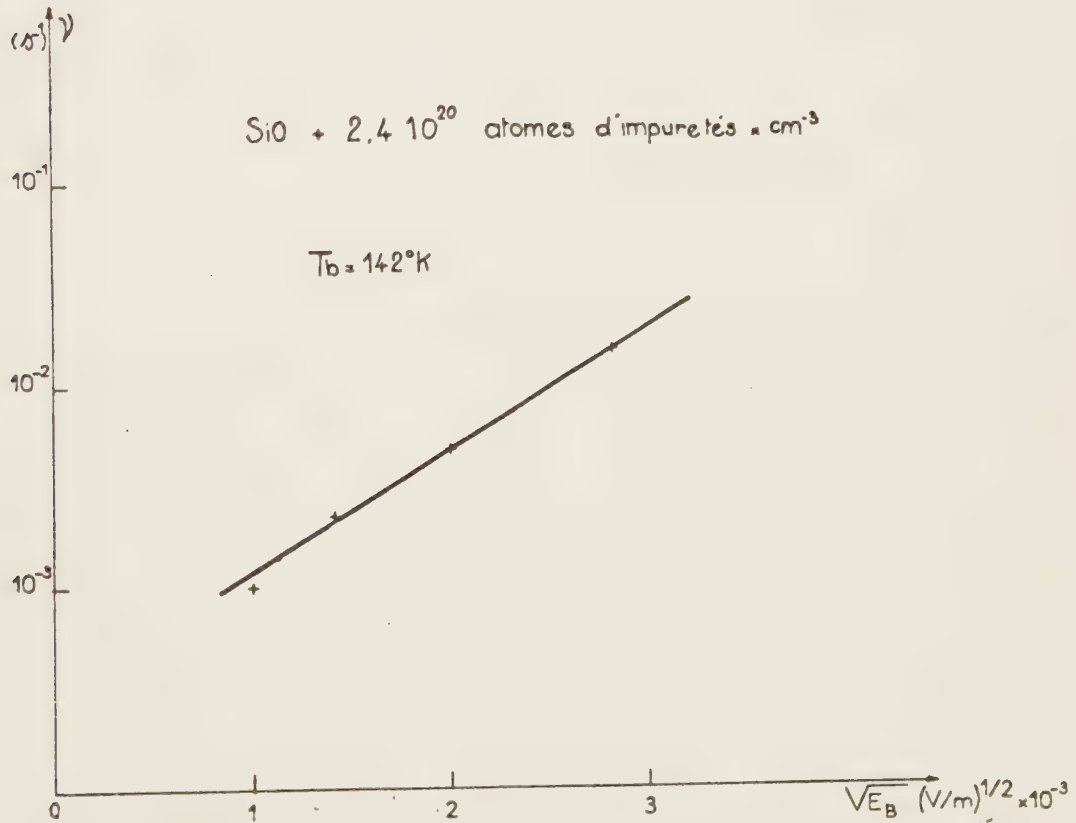


Fig.71 Evolution du temps de relaxation des charges thermiquement stimulées en fonction du champ de polarisation E_B

Lorsque nous illuminons brutalement à basse température, l'énergie $h\nu$ des photons du rayonnement excite principalement des électrons des sites profonds qui passent dans la bande de conduction. Ce processus d'activation est très rapide. Les électrons se dés excitent en s'immobilisant à nouveau dans les sites de la pseudo-bande interdite. Ce phénomène est également très rapide et correspond à la chute brutale d'intensité observée (Fig. 60).

La photostimulation observée sur la figure 56, par exemple, nécessite semble-t-il une énergie $h\nu$ très importante (Fig. 58 et 59) par rapport à l'énergie 2ϕ qui correspond environ à haute température, à la profondeur des sites donneurs dans la bande interdite : $E_C - E_D$

On remarque que pour le SiO pur, 2ϕ est légèrement inférieur au seuil d'absorption optique valant 1,3 eV [77] .

Pour expliquer la différence entre l'énergie 2ϕ et le seuil de photo-excitation nous pouvons considérer l'interprétation de Mott et Davis [100] . En effet, dans les semi-conducteurs amorphes il existe toujours une différence importante, de l'ordre de 0,5 à 1 eV, entre le seuil de photoconduction et le seuil d'absorption optique. Considérons un électron photoexcité provenant d'un état localisé du voisinage de E_V et allant dans la bande de conduction (Fig. 72).

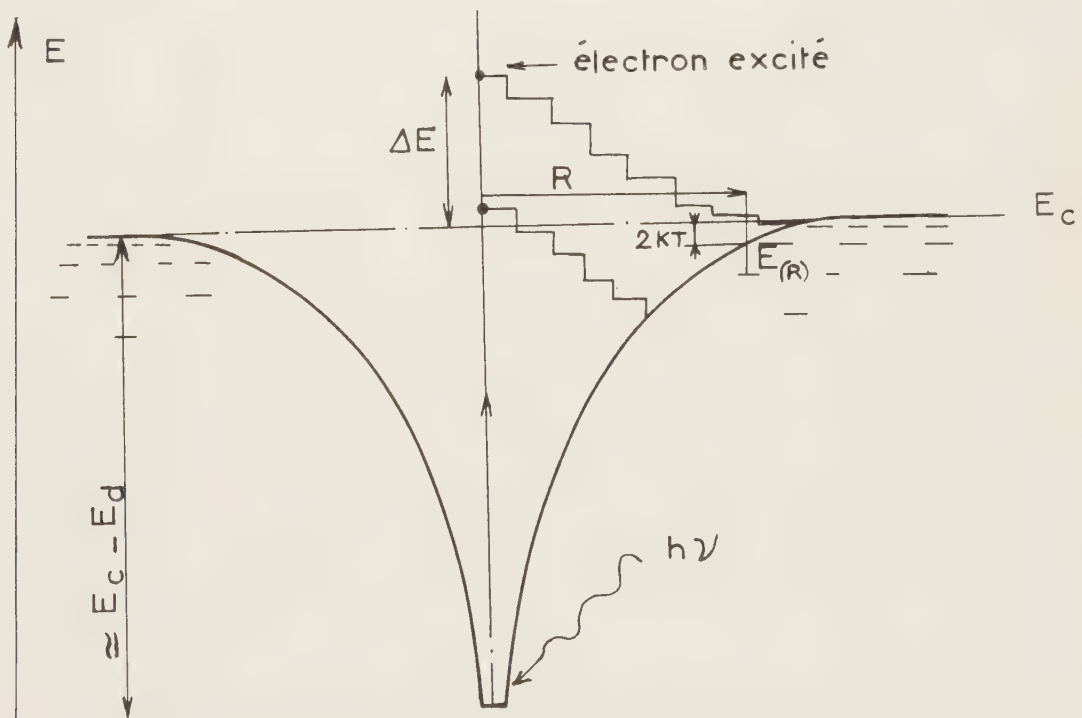


Figure 72. Un électron photo excité n'est libre que si l'énergie $h\nu$ qu'il a reçue dépasse de ΔE le puits de potentiel dans lequel il se situe.

L'excès d'énergie de l'électron photoexcité est voisin de $[h\nu - (E_c - E_d)]$. On peut s'attendre à ce que le taux de pertes d'énergie soit important pour un électron chaud dans un semi-conducteur amorphe. L'électron redescend en émettant des phonons de fréquence ν_p à chaque collision, ces collisions étant très proches les unes des autres. On montre que, pour qu'un tel électron puisse atteindre la distance R du centre et être libre, l'excès d'énergie doit être au moins de ΔE ,

$$\text{avec } \Delta E = 3\pi m e^4 (\nu_p / kT 4\pi \epsilon_0 \epsilon_\infty)^2 \quad \dots\dots\dots 39$$

$$\text{et } E_c - E(R) \approx 2kT$$

Au delà de R on peut considérer l'électron comme étant libéré du site. Il est alors responsable de la photoconduction ainsi que de la photostimulation. On constate que ΔE peut avoir des valeurs d'ordre 1eV. C'est l'ordre de grandeur que nous observons pour SiO aux basses températures. Au fur et à mesure que les impuretés métalliques deviennent plus nombreuses ϕ diminue si bien que E_D et E_C se rapprochent l'un de l'autre. Il paraît normal de constater une diminution du seuil de photostimulation d'après la figure 72, ce que l'on constate dans la figure 59 : une énergie $h\nu$ de plus en plus faible permet aux électrons de se déplacer dans le semi-conducteur. Ce résultat est cohérent avec ceux de Kolomiets et col [94, 95, 96].

Dans la photostimulation les électrons suffisamment photoexcités aplanissent les irrégularités de répartition des charges qui créent la polarisation. En effet sous l'action des champs électriques locaux, ces électrons se dirigent dans les régions où les charges négatives sont en minorité et ensuite se désexcitent. Ainsi l'effet des radiations est semblable à l'effet de la température qui produit également des charges libres. Ces charges libérées, se répartissent uniformément sous l'effet des champs électriques locaux.

Ce phénomène peut expliquer les grandes constantes de temps τ_1 et τ_2 nécessaires aux courants photoélectriques pour atteindre leurs régimes d'équilibre (Fig. 60). Lorsque nous envoyons une impulsion lumineuse, il apparaît, en plus du photocourant un courant de dépolarisation dirigé en sens inverse, analogue au courant de photostimulation. Lorsque l'irradiation cesse, le milieu se repolarise à nouveau, mais très lentement à basse température, puisque la conductivité est très faible (Fig. 73). Donc la constante de temps τ_2 de ce courant de polarisation doit être

voisine de celle de Debye observée à la température de l'expérience. La valeur de τ_2 atteint plusieurs dizaines de minutes à basse température.

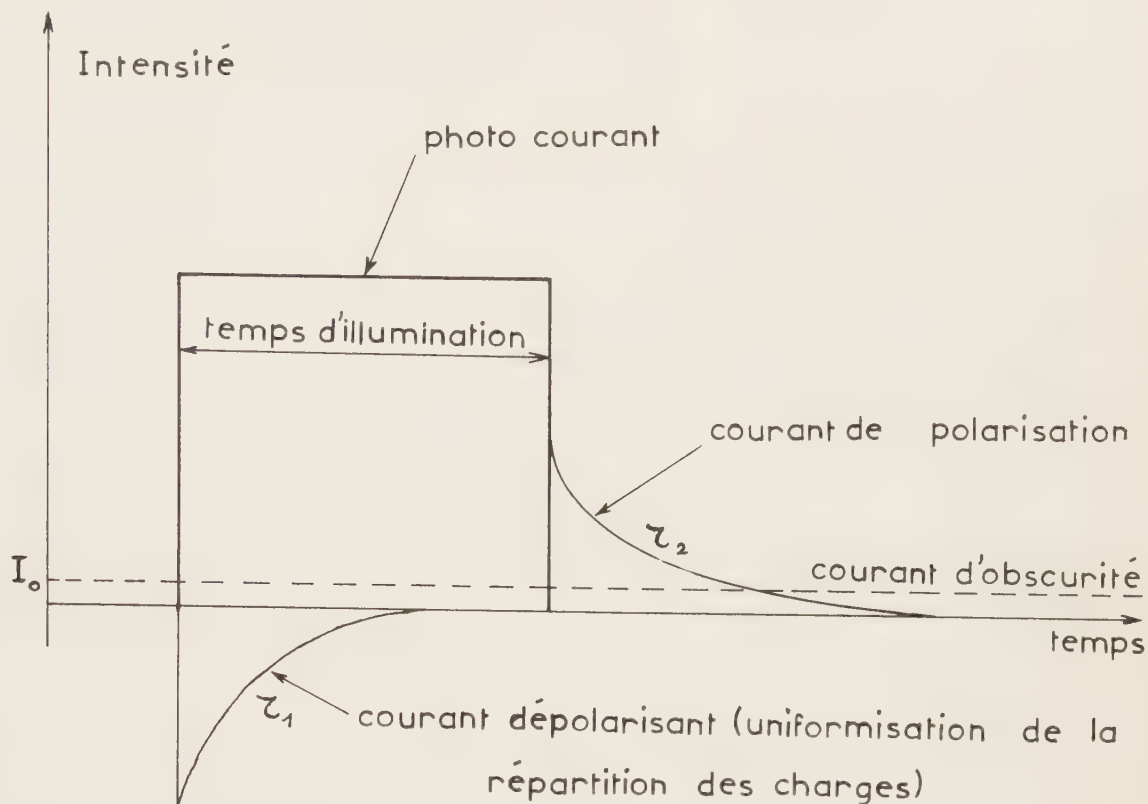


Figure 73.

Pour un rayonnement monochromatique suffisamment intense, la température modifie peu le nombre de porteurs photoexcités (Fig. 61). A basse température le niveau de Fermi E_F est proche du niveau moyen E_D des sites photoexcitables si bien que la fonction de Fermi au voisinage de E_D , $f(E_D)$, est proche de la valeur de $f(E_F) = 0,5$. Donc lorsque la température évolue le nombre de ces sites occupés est à peu près constant .

Toutefois le modèle envisagé n'explique pas pourquoi la photoconduction évolue très peu avec le champ électrique appliqué.

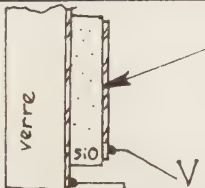
Nous remarquons que toutes les explications faites dans cette discussion en considérant les électrons sont également valables en considérant des trous.

Enfin le pic I de courant thermiquement stimulé, observé dans le SiO pur est, semble t-il d'origine ionique [2, 72]. Il possède en effet une énergie d'activation voisine de 0,8eV et n'est pas sensible au rayonnement (Fig. 55). Il correspond au type B de polarisation observée en très basse fréquence. L'adjonction d'impuretés métalliques au dessus de 10^{20} cm^{-3} anihile ce pic. Les impuretés métalliques pseudo-interstitielles contrarient les ions dans leur déplacement soit en leur obstruant le passage soit en se combinant avec eux pour former une liaison rigide empêchant tout mouvement.

Cette hypothèse semble être confirmée par l'examen d'un échantillon de monoxyde de silicium suivant une coupe (fig. 18.a) à la microsonde de Castaing: une différence de potentiel de l'ordre de 20V provoque une migration du silicium au voisinage des électrodes sous l'action du champ électrique résultant (tableau V).

Toutefois ces expériences n'en sont qu'à leur début et à l'heure actuelle nous ne connaissons pas l'influence de la contamination de l'échantillon par la persistance du faisceau d'électrons sur la structure. Nous menons en ce moment des études à ce sujet dans le laboratoire.

TABLEAU V.

	Taux de comptage moyen sur 6 mesures au voisinage de la surface d'une électrode après 10 mn de polarisation	Tension appliquée sur l'électrode observée, l'autre étant à 0V
	2130 $\pm$ 80	0 V
	1990 $\pm$ 110	+ 20 V
	2380 $\pm$ 45	- 20 V

CONCLUSION.

Les diverses expériences que nous avons réalisées nous ont permis de découvrir les multiples problèmes qui apparaissent au cours de l'étude des semi-conducteurs amorphes. Les problèmes soulevés sont principalement de trois types : ceux faisant appel à l'hétérogénéité du milieu comme la polarisation en moyenne fréquence, ceux propres à un semi-conducteur homogène comme l'effet Poole Frenkel, enfin ceux tenant compte de ces deux facteurs comme la conduction à travers tout le semi-conducteur.

Conformément aux prévisions, l'introduction d'impuretés métalliques ne crée pas de niveaux d'énergie parfaitement positionnés dans la bande interdite. Il semble plutôt que ces impuretés induisent des sites localisés dont les niveaux énergétiques se rapprochent du bord de la bande de conduction lorsque la concentration en impuretés croît.

A basse température la conduction se fait principalement par sauts entre sites localisés. Elle tend à se faire par bande lorsque la température croît. Les impuretés métalliques ne modifient pas fondamentalement le mode de conduction électronique, par contre il semble que tout déplacement d'ions soit impossible lorsque la concentration en impuretés métalliques atteint $10^{20} \text{ x cm}^{-3}$.

BIBLIOGRAPHIE

- 1) H. HIROSE et Y. WADA ; Jap. J. of applied Phys. 3 (1964) 179
- 2) F. ARGALL et AK. JONSCHER ; Thin Solid Films 2 (1968) 185
- 3) DE. LOOD ; J. of Appl. Phys. 38 (1967) 5087
- 4) L. BRAUN et DE. LOOD ; Proc. of the I.E.E.E. 54 (1967) 1521
- 5) R. WAGNER et K.M. MERZ ; I.E.E.E. Trans. 11 (1964) 97
- 6) R. GLANG et P.M. SHAIBLE ; Thin Solid Films 1 (1967-1968) 309
- 7) P.D. DAVIDSE et L.I. MAISSEL ; J. of Appl. Phys. 37 (1968) 574
- 8) W.J. OSTRANDER et C.W. LEWIS ; Int. Org. for Vacuum Science and Tech. 2 (1961) 881
- 9) M. BECKERMAN et R.L. BULLARD ; Proc Electronic components (1953) 53
- 10) M. BECKERMAN et R.E. THUN ; Trans. of the eighth National Vacuum Symposium (1961) 905
- 11) N.C. MILLER et G.A. SHIRN ; Appl. Phys. Letters 10 (1967) 86
- 12) M. HARADOME, T. MIGUCHI, H. MIZUNO, K. NISHIMURA ; Oyobusturi Japan 32 (1963) 576
- 13) R.GLANG, R.A. HOLMWOOD et S.R. HERD ; Technical report I.B.M. 22 (1966) 321
- 14) S.S. MINN et J. PINGUET ; C.R. Acad. Sc. Paris Série B 269 (1969) 38
- 15) J.G. SIMMONS et R.R. VERDERBER ; Proc. Ray. Soc A 301 (1967) 77
- 16) QH. KONIG ; Optik 3 (1948) 419
- 17) G. HASS ; J. of the American Ceramic Society. 33 (1950) 12
- 18) R.S. ALLGAIER ; J. of Vacuum Science and tech. 8 19
- 19) V. AMBEGAOKAR, B.I. HALPERIN, J.S. LANGER ; Phys. Rev B 4 (1970) 2612
- 20) P.W. ANDERSON ; Phys. Rev. 109 (1958) 1492
- 21) N.F. MOTT ; Phil.Mag. 13 (1966) 989
- 22) N.F. MOTT ; Advan. Phys. 16 (1967) 49
- 23) N.F. MOTT ; J. Non Cryst Solids 1 (1969) 1

- 24) N.F. MOTT et R.S. ALLGAIER ; Phys. Status Solidi 21 (1967) 343
- 25) N.F. MOTT ; Phil. Mag 26 (1972) 1026
- 26) G.B. INGLIS et F. WILLIAMS ; J. Non Cryst. Solids 5 (1971) 327
- 27) K.W. BOER ; Phys. Stat. Sol. 34 (1969) 721.
- 28) K.W. BOER et R. NAISLIP ; Phys. Rev. Letters 24 (1970) 230
- 29) A.I. GUBANOV ; Quantum Electron Theory of amorphous Conductors
(Consultants Bureau New York 1963)
- 30) M.H. COHEN ; J. Non Cryst. Solids 2 (1970) 432.
- 31) F. WILLIAMS ; J. Non Cryst. Solids 8-10 (1972) 516
- 32) H.R. PHILIPP ; J. Non Cryst. Solids 8-10 (1972) 627
- 33) E. RITTER ; Optica Acta. 9 (1962) 197
- 34) G. HASS et C.D. SALZBERG ; J. Opt. Soc. Amer. 44 (1954) 181
- 35) G.W. BRADY ; J. Phys. Chem. 63 (1959) 1119
- 36) P. AIGRIN et F. ENGLERT ; Les Semiconducteurs Monographie Dunod 1958
- 37) G. KITTEL ; Théorie Quantique du Solide. Dunod 1967
- 38) R.A. SMITH ; Semiconductors, University Press, Cambridge 1959
- 39) W.C. DUNLAP ; Phys. Rev. 100 (1955) 1629
- 40) H.H. WOODBURY et W.W. TYLER ; Phys. Rev. 105 (1957) 84.
- 41) H. FRITZSCHE et S.R. OVSHINSKY ; J. Non Cryst. Solids 2 (1970) 393
- 42) M.H. COHEN , J. Non Cryst. Solids 4 (1970) 391
- 43) M.H. COHEN, H. FRITZSCHE et S.R. OVSHINSKY ; Phys. Rev. 22 (1969) 1065
- 44) H. FRITZSCHE ; J. Non. Cryst. Solids 6 (1971) 49.
- 45) G. KITTEL ; Théorie quantique du Solide Dunod (1958) 365
- 46) K. HULLS et P.W. McMILLAN ; J. Phys. D : Appl Phys 5 (1972) 865
- 47) F.W. WILLIAMSON et N.F.J. MATTHEWS ; Phys. Rev. 180 (1969) 804
- 48) A. MILLER et E. ABRAHAMS ; Phys. Rev. 120 (1960) 745
- 49) N.F. MOTT ; Phil. Mag. 17 (1968) 1259
- 50) N.F. MOTT ; Phil. Mag. 22 (1970) 7
- 51) A.F. IOFFE et A.R. REGET ; Progr. Semicond. 4 (1970) 237
- 52) H. REISS ; J. Chem. Phys. 25 (1956) 681
- 53) A.K. JONSCHER ; Thin Solids Films 1 (1967) 213 - 234
- 54) L.T. JOHANSEN ; J. of Appl. Phys. 37 (1966) 499
- 55) P.A. TIMSON et P. WICKENS; Thin Solid Films 5 (1970) 55
- 56) A.R. MORLEY, D.S. CAMPBELL, J.C. ANDERSON ; J. of Mater Sc. 4 (1969) 259

- 57) M. STUARD, BRIT ; J. Appl. Phys. 18 (1967) 1637
- 58) A. SERVINI et A.K. JONSCHER ; Thin Solid Films 3 (1969) 341
- 59) J. PINGUET et S.S. MINN ; C.R. Acad. Sc. Paris 276 (1973) 841
- 60) T.E. HARTMAN, J.C. BLAIR et R.J. BAUER ; J. Appl. Phys. 37 (1966) 2468
- 61) J.G. SIMMONS ; Phys. Rev. 155 (1967) 657
- 62) S.S. MINN et J. PINGUET ; C.R. Acad. Sc. Paris 271 (1970) 915
- 63) J. FRENKEL ; Phys. Rev. 54 (1938) 647
- 64) C.C. SARTAIN ; J. of. Non Cryst. Solids 4 (1970) 231
- 65) G. SIDDALL, Vacuum 9 (1959) 274
- 66) K. EVERSZUMRODE et W. RABUS ; Thin Solid Films 9 (1972) 465
- 67) A.E. HILL, A.M. PHAHLE et J.W. CALDERWOOD ; Thin Solid Films 5 (1970) 287
- 68) J.C. ANDERSON ; Diélectriques Monographies Dunod (1966)
- 69) J. PINGUET et S.S. MINN ; C.R. Acad. Sc. Paris. 275 (1972) 287
- 70) T. HINO ; Jap. J. Appl. Phys. 11 (1972) 1573
- 71) C. BUCCI et R. FIESCHI ; Phys. Rev. Letters 12 (1964) 16
- 72) J. PINGUET et S.S. MINN, Sol. Stat. Com. 15 (1974) 1277
- 73) J. PINGUET et S.S. MINN ; C.R. Acad. Sc. Paris 278 (1974) 783
- 74) T. HINO, K. SUZUKI et K. YAMASHITA ; Jap. J. of Appl. Phys 12 (1973) 651
- 75) E.A. FAGEN et H. FRITZSCHE ; J. Non Cryst. Solids 4 (1970) 480
- 76) E.A. FAGEN et H. FRITZSCHE ; J. Non Cryst. Solids 2 (1970) 180
- 77) A.K. JONSCHER et A.A. ANSARI ; Phil. Mag 23 (1971) 205.
- 78) Y. ADDA et J. PHILLIBERT ; La Diffusion dans les solides. Tome I
Presses universitaires de France (1966)
- 79) D.R. LAMB ; Electrical conduction mechanisms in thin insulating films.
Methuen's Physical monographs (1967)
- 80) J.O. ISARD ; J. Non Cryst. Solids 4 (1970) 357
- 81) G.B. INGLIS et F. WILLIAMS ; J. Non Cryst. Solids 5 (1971) 313
- 82) H.F. SCHAAKE et L.L. LENCH ; J. Non Cryst. Solids 2 (1970) 292
- 83) H. NAMIKAWA et K. KUMATA ; J. Ceram Japan 76 (1968) 64.
- 84) K.W. HANSEN et M.T. SPLANN ; J. Electrochem. Soc. 113 (1966) 895.
- 85) A. MANSINGH, J.M. REYES et M. SAYER ; J. Non Cryst. Solids 7 (1972) 12
- 86) L.K.H. VAN BEEK ; Progress in Dielectrics Vol 7. CRC Press 1966.69
- 87) J. VOLGER ; Progress Semiconducteurs 4 (1959) 207
- 88) A.E. OWEN ; Progress. Ceram. Sci. 3 (1963) 77

- 89) J.O. ISARD ; Proc. Ins. Elec. Engrs 109 Part B suppl 22 (1962)
- 90) E.A. DAVIS et R.F. SHAW ; J. Non Cryst. Solids 2 (1970) 406
- 91) N.F. MOTT ; Phil. Mag 19 (1969) 835
- 92) J. FRENKEL ; Tech. Phys. USSR 5 (1938) 685
- 93) J. FRENKEL ; Phys. Rev. 54 (1938) 647
- 94) B.T. KOLOMIETS ; Proc IX Int. Conf. on the Physics of Semiconducteurs
2 (1968) 1259
- 95) B.T. KOLOMIETS, U.V. RUKHLYADEV, V.P. SHILO ; J. Non Cryst. Solids
5 (1971) 389
- 96) B.T. KOLOMIETS, Y.V. RUKHLYADEV, V.P. SHILO ; J. Non Cryst. Solids
5 (1971) 402
- 97) E.A. DAVIS et N.F. MOTT ; Phil. Mag. 22 (1970) 903
- 98) M. POLLAK et T.H. GEBALLE ; Phys. Rev 122 (1961) 1742
- 99) M. POLLAK ; Phil. Mag. 23 (1971) 519
- 100) E.A. DAVIS et N.F. MOTT ; Phil.Mag. 22 (1970) 903.

